

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2002-42813(P2002-42813A)

(43)【公開日】

平成14年2月8日(2002. 2. 8)

(43)【公開日】

平成14年2月8日(2002. 2. 8)

(54)【発明の名称】

正極活物質およびこれを含む非水電解質二次電池

(51)【国際特許分類第7版】

H01M 4/58

C01G 53/00

H01M 4/02

10/40

【FI】

H01M 4/58

C01G 53/00 A

H01M 4/02 C

10/40 Z

【請求項の数】

18

【出願形態】

OL

【全頁数】

22

【テーマコード(参考)】

4G0485H0295H050

【Fターム(参考)】

4G048 AA04 AB01 AB02 AC06 AD04 AD06
AE05 5H029 AJ03 AK03 AL01 AL06 AL12
AL15 AL16 AM03 AM04 AM05 AM07 DJ16

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2002 - 42813 (P2002 - 42813A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 14 year February 8 day (2002.2 . 8)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 14 year February 8 day (2002.2 . 8)

(54) [Title of Invention]

**POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND
NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY
BATTERY WHICH INCLUDES THIS**

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

H01M 4/58

C01G 53/00

H01M 4/02

10/40

[FI]

H01M 4/58

C01G 53/00 A

H01M 4/02 C

10/40 Z

[Number of Claims]

18

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

22

[Theme Code (For Reference)]

4 G0485H0295H050

[F Term (For Reference)]

4 G048 AA04 AB01 AB02 AC06 AD04 AD06 AE05 5H029
AJ03 AK03 AL01 AL06 AL12 AL15 AL16 AM03 AM04
AM05 AM07 DJ16 DJ17 HJ02 HJ04 HJ05 HJ13 HJ14 5H050

JP2002042813A

2002-2-8

DJ17 HJ02 HJ04 HJ05 HJ13 HJ14 5H050 AA08
BA16 BA17 CA08 CA09 CB01 CB07 CB12
CB19 CB20 FA17 FA19 HA02 HA04 HA05
HA13 HA14

AA08 BA 16 BA 17 CA08 CA09 CB01 CB07 CB12 CB19
CB20 FA17 FA19 HA02 HA04 HA05 HA13 HA14

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願2000-227858(P2000-227858)

Japan Patent Application 2000 - 227858 (P2000 - 227858)

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成12年7月27日(2000. 7. 27)

2000 July 27 days (2000.7 . 27)

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000005821

000005821

【氏名又は名称】

[Name]

松下電器産業株式会社

**MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO. LTD.
(DB 69-053-6552)**

【住所又は居所】

[Address]

大阪府門真市大字門真1006番地

Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 100 6

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

小槻 勉

Kotsuki, Tsutomu

【住所又は居所】

[Address]

奈良県北葛城郡当麻町長尾221-12

Nara Prefecture Kita Katsuragi-gun Toma town Nagao 221 -
12

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

芳澤 浩司

Yoshizawa Hiroshi

【住所又は居所】

[Address]

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Inside of Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 100 6
Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. (DB 69-053-6552)

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

永山 雅敏

Nagayama Masatoshi

【住所又は居所】

[Address]

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Inside of Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 100 6
Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. (DB 69-053-6552)

(74)【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【識別番号】

100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】

石井 和郎

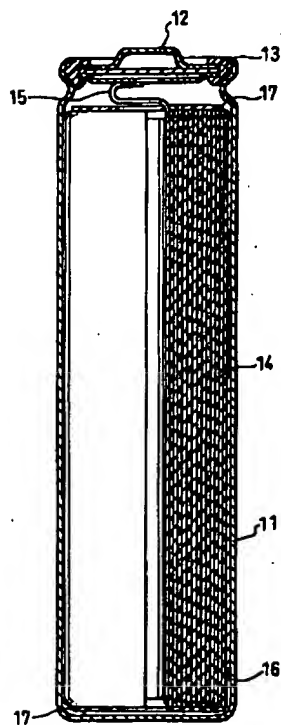
【要約】

【課題】

低コストで、高容量の非水電解質電池を提供する。

【解決手段】

少なくともリチウムイオンを吸蔵・放出する事が可能な物質または金属リチウムを主な負極活物質とする負極、セパレータ、正極、および電解質から形成された非水電解質二次電池であって、前記正極の活物質がニッケルとマンガン元素を含む酸化物であって、ニッケルとマンガン元素が実質的にほぼ同比率含まれることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

[Identification Number]

100,072,431

[Patent Attorney]

[Name]

Ishii Kazuro

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

With low cost, nonaqueous electrolyte battery of high capacity is offered.

[Means to Solve the Problems]

At least, with nonaqueous electrolyte secondary battery which was formed from negative electrode, separator, positive electrode, and electrolyte which designate substance or metallic lithium which intercalation-deintercalation doing lithium ion is possible as main negative electrode active material, with oxide to which active substance of aforementioned positive electrode includes nickel and manganese element, nickel and manganese element almost same ratio are included substantially, densely it makes feature.

[Claim(s)]

[Claim 1]

実質的に同比率のニッケル元素およびマンガン元素を含む酸化物の結晶粒子からなり、前記結晶粒子の結晶構造が菱面体構造である非水電解質電池用正極活物質。

【請求項 2】

前記結晶粒子の結晶構造において、六方晶系として帰属した c 軸の長さが 14.25 オングストローム以上である請求項 1 記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項 3】

前記酸化物がリチウム元素を含有する請求項 1 または 2 記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項 4】

前記結晶粒子が球形である請求項 1~3 のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項 5】

0.

1~2 μm の粒径を有する前記酸化物の結晶粒子と、2~20 μm の粒径を有する前記結晶粒子の二次粒子との混合物からなる請求項 1~3 のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項 6】

前記結晶粒子は、酸化によって単位格子の体積が減少する請求項 1~5 のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項 7】

ニッケル元素とマンガン元素の比率の誤差が 10 原子%以内である請求項 1~6 のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項 8】

前記酸化物に含まれるリチウム元素、ニッケル元素およびマンガン元素が、 $0.97 \leq \text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}) \leq 1.03$ を満たす請求項 3~7 のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項 9】

Substantially it consists of nickel element of same ratio and crystalline granule of oxide which includes manganese element, positive electrode active material. for nonaqueous electrolyte battery where crystal structure of aforementioned crystalline granule is rhombohedron structure

[Claim 2]

In crystal structure of aforementioned crystalline granule, as hexagonal system assignment the positive electrode active material. for nonaqueous electrolyte battery which is stated in Claim 1 which length of c axis which is done is 14.25 Angstroms or more

[Claim 3]

positive electrode active material. for nonaqueous electrolyte battery which is stated in Claim 1 or 2 where theaforementioned oxide contains lithium element

[Claim 4]

positive electrode active material. for nonaqueous electrolyte battery which is stated in any of Claim 1~3 where aforementioned crystalline granule is spherical shape

[Claim 5]

0.

positive electrode active material. for nonaqueous electrolyte battery which is stated in any of Claim 1~3 which consists of mixture of crystalline granule of aforementioned oxide which possesses particle diameter of 1 - 2;μm and secondary particle of theaforementioned crystalline granule which possesses particle diameter of 2 - 20;μm

[Claim 6]

As for aforementioned crystalline granule, positive electrode active material. for nonaqueous electrolyte battery which is stated in any of Claim 1~5 which volume of unit cell decreases with oxidation

[Claim 7]

positive electrode active material. for nonaqueous electrolyte battery which is stated in any of Claim 1~6 where deviation of ratio of nickel element and manganese element is within 10 atom%

[Claim 8]

lithium element, nickel element and manganese element which are included in aforementioned oxide, $0.97 \leq \text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}) \leq 1.03$ positive electrode active material. for nonaqueous electrolyte battery which is stated in any of Claim 3~7 which fills up 1.03

[Claim 9]

ニッケル塩およびマンガン塩を含む水溶液と、アルカリ溶液とを同時に反応槽に投入し、不活性ガスを通気しながら前記ニッケルおよびマンガン共沈させることによりニッケルマンガン水酸化物および/またはニッケルマンガン酸化物を得る工程、

前記ニッケルマンガン水酸化物および/またはニッケルマンガン酸化物と、リチウム化合物とを混合して混合物を得る工程、ならびに前記混合物を焼成する工程を有する非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 10】

前記反応槽の温度が 30~50℃である請求項 9 記載の非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 11】

前記ニッケル塩およびマンガン塩が硫酸塩である請求項 9 または 10 記載の非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 12】

前記アルカリ溶液が、水酸化ナトリウムおよびアンモニア水の混合物である請求項 9~11 のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 13】

前記リチウム化合物が、炭酸リチウムおよび/または水酸化リチウムである請求項 9~12 のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 14】

前記焼成の温度が 550℃以上である請求項 9~13 のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 15】

前記焼成の温度が 950℃以上であり、焼成後の混合物を続けて 700~780℃で焼成する請求項 9~13 のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 16】

0.

While throwing aqueous solution and alkali solution which include nickel salt and the manganese salt to reactor simultaneously, gas permeation doing inert gas step. which obtains nickel manganese hydroxide and/or nickel manganese oxide by coprecipitation doing aforementioned nickel and manganese

Mixing aforementioned nickel manganese hydroxide and/or nickel manganese oxide and lithium compound , manufacturing method. of positive electrode active material for nonaqueous electrolyte battery which possesses step which calcines step. and aforementioned mixture which obtain mixture

[Claim 10]

temperature of aforementioned reactor 30 - 50 * manufacturing method. of positive electrode active material for nonaqueous electrolyte battery which is stated in Claim 9 which is

[Claim 11]

manufacturing method. of positive electrode active material for nonaqueous electrolyte battery which is stated in Claim 9 or 10 where aforementioned nickel salt and manganese salt are sulfate

[Claim 12]

Aforementioned alkali solution, manufacturing method. of positive electrode active material for nonaqueous electrolyte battery which is stated in any of Claim 9~11 which is a mixture of sodium hydroxide and ammonia water

[Claim 13]

Aforementioned lithium compound, manufacturing method. of positive electrode active material for nonaqueous electrolyte battery which is stated in any of Claim 9~12 which is a lithium carbonate and/or lithium hydroxide

[Claim 14]

manufacturing method. of positive electrode active material for nonaqueous electrolyte battery which is stated in any of Claim 9~13 where temperature of aforementioned calcining is 550 * or higher

[Claim 15]

temperature of aforementioned calcining being 950 * or higher , continuing the mixture after calcining, 700 - 780 * with manufacturing method. of positive electrode active material for the nonaqueous electrolyte battery which is stated in any of Claim 9~13 which is calcined

[Claim 16]

0.

3 μ m 以下の粒径を有する $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ および MnOOH を乾式混合して混合物を得る工程、ならびに前記混合物を焼成する工程を有する非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 17】

前記の焼成温度が 550°C 以上である請求項 16 記載の非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 18】

少なくともリチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な物質および/または金属リチウムを負極活物質として含む負極、セパレータ、請求項 1~8 のいずれかに記載の正極活物質を含む正極、ならびに電解質からなる非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質電池用正極活物質に関する。

さらに本発明は、特定の正極活物質を含む正極を有する高容量で安価な非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、コードレスおよびポータブルな AV 機器およびパソコンなどの普及にともない、それらの駆動用電源である電池についても、小型、軽量および高エネルギー密度の電池への要望が強まっている。

特に、リチウム二次電池は、高エネルギー密度を有する電池であることから、次世代の主力電池として期待され、その潜在的市場規模も大きい。

現在市販されているリチウム二次電池の大半においては、正極活物質として 4V の高電圧を有する LiCoO_2 が用いられているが、Co が高価であることから LiCoO_2 の値段が高い。

このことから、 LiCoO_2 に代わる様々な正極活物質が研究されている。

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、Ni which possesses particle diameter of 3; μ m or less (OH) dry mixing doing^₂ and Mn OOH, manufacturing method. of positive electrode active material for nonaqueous electrolyte battery which possesses step which calcines step. and aforementioned mixture which obtain mixture

[Claim 17]

manufacturing method. of positive electrode active material for nonaqueous electrolyte battery which is stated in Claim 16 where aforementioned sintering temperature is 550 °or higher

[Claim 18]

At least, nonaqueous electrolyte secondary battery. which consists of positive electrode. and electrolyte which include positive electrode active material which is stated in any of negative electrode. separator. Claim 1~8 which the intercalation-deintercalation does lithium ion and densely includes possible substance and/or metallic lithium as the negative electrode active material

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention regards positive electrode active material for nonaqueous electrolyte battery.

Furthermore this invention regards inexpensive nonaqueous electrolyte secondary battery with high capacity which possesses positive electrode which includes specific positive electrode active material.

[0002]

[Prior Art]

Recently, cordless and portable attendant upon AV equipment and personal computer or other spread, concerning battery which is those driving power supply, demand to battery of miniature. light weight and high energy density has strengthened.

Especially, lithium secondary battery is expected, from fact that it is a battery which possesses high energy density, as leading battery of next generation also the latent market scale is large.

Regarding majority of lithium secondary battery which presently is marketed, the LiCoO_2 which possesses high voltage of 4 V as positive electrode active material is used, but price of LiCoO_2 is high from fact that Co is the expensive.

From now on, various positive electrode active material which are substituted to LiCoO_2 are researched.

なかでも、リチウム含有遷移金属酸化物が精力的に研究され、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{O}_2$ ($a+b=1$) が有望であり、また、スピネル構造を有する LiMn_2O_4 が商品化がされているようである。

[0003]

また、高価なコバルトの代替材料として、ニッケルおよびマンガンについての研究が盛んに行われている。

例えば、層構造を有する LiNiO_2 は大きな放電容量が期待されるが、充放電にともなって結晶構造が変化することから劣化の程度が大きい。

そこで、充放電時の結晶構造を安定化し、劣化を抑制することのできる元素を LiNiO_2 に添加することが提案されている。

このような添加元素としては、具体的には、コバルト、マンガン、チタンおよびアルミニウムなどの元素があげられている。

さらに、Ni および Mn の複合酸化物をリチウム二次電池用の正極活物質として使用する従来技術について説明する。

例えば米国特許第 5393622 号においては、Ni の水酸化物、Mn の水酸化物および Li の水酸化物を一度に乾式混合して焼成し、さらに室温まで冷却した後、再び加熱焼成して式: $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (式中、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 1.3$) で示される組成を有する活物質を製造する方法が提案されている。

[0004]

また、米国特許第 5370948 号においては、水溶液に Li 塩、Ni 塩および Mn 塩を一度に混合し、乾燥および焼成を経て式: $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (式中、 $0.005 \leq x \leq 0.45$) で示される活物質を得る方法が提案されている。

また、米国特許第 5264201 号においては、ニッケルおよびマンガンの水酸化物または酸化物と過剰の水酸化リチウムとを混合して焼成する乾式合成方法や、水酸化リチウムの飽和水溶液中でニッケルおよびマンガンの酸化物などをスラリーにした後、減圧乾燥および焼成して式: $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (式中、 $0.8 \leq x \leq 1.0$ 、 $y \leq 0.2$) で示される活物質を得る合成方法が提案されている。

さらにまた、米国特許第 5629110 号においては、 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ を用いる乾式混合合成法により、式: $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (式中、 $0 < x \leq 0.2$ 、 $y \leq 0.2$) で示される活物質を得ることが提案されている。ま

Even among them, lithium containing transition metal oxide is researched in strenuous, $\text{Li Ni}_a\text{Co}_b\text{O}_2$ ($a+b=1$) is promising, in addition, $\text{Li Mn}_2\text{O}_4$ which possesses spinel structure seems that product conversion is done.

[0003]

In addition, research as substitute material of expensive cobalt, concerning nickel and manganese is done actively.

As for Li NiO_2 which possesses for example layered structure large discharge capacity is expected, but extent of deterioration is large from fact that crystal structure changes attendant upon charge-discharge.

Then, crystal structure at time of charge-discharge it is stabilized, element which can control deterioration it is added to Li NiO_2 it is proposed densely.

As this kind of added element, concretely, cobalt, manganese, titanium and aluminum or other element are lifted.

Furthermore, you explain composite oxide of Ni and Mn as positive electrode active material for the lithium secondary battery concerning Prior Art which you use.

Regarding for example U.S. Patent 5393622 number, dry mixing doing hydroxide of hydroxide, Mn of Ni and hydroxide of Li at one time, again it calcines, furthermore after cooling, hot firing it does to room temperature and the method which produces active substance which possesses composition which is shown with type: $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (In Formula, $0 \leq x \leq 0.3$, $0 \leq y \leq 1.3$) is proposed.

[0004]

In addition, Li salt, Ni salt and Mn salt are mixed at one time in the aqueous solution regarding U.S. Patent 5370948 number, by drying and calcining pass and the method which obtains active substance which is shown with type: $\text{Li Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (In Formula, $0.005 \leq x \leq 0.45$) is proposed.

In addition, mixing hydroxide or oxide of nickel and manganese and lithium hydroxide of excess regarding U.S. Patent 5264201 number, after in saturated aqueous solution of the dry type synthetic method and lithium hydroxide which it calcines designating nickel and the oxide etc of manganese as slurry, reduced pressure drying and calcining, the synthetic method which obtains active substance which is shown with type: $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (In Formula, $0.8 \leq x \leq 1.0$, $y \leq 0.2$) is proposed.

Furthermore active substance which is shown with type: $\text{Li Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (In Formula, $0 < x \leq 0.2$, $y \leq 0.2$) the; $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ by dry mixing synthetic method which is used and, regarding U.S. Patent 5629 110 number, is obtained, it is

た、特開平 8-171910 号公報においては、マンガ
ンとニッケルの混合水溶液中にアルカリ溶液を
加えてマンガとニッケルを共沈させ、水酸化リ
チウムを加え、ついで焼成することによって
式: $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ (式中、 $0.7 \leq x \leq 0.95$) で示され
る活物質を得る方法が提案されている。>

【0005】

また、特開平 9-129230 号公報においては、
式: $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (式中、M は Co、Mn、Cr、Fe、V
および Al のいずれか一種以上、 $1 > x \geq 0.5$) で示
される組成を有する好ましい粒子状活物質が開
示されており、Ni および Mn を含む活物質として
 $x=0.15$ のものが示されている。

また、特開平 10-69910 号公報においては、共沈
合成法で合成された式: $\text{Li}_{y-x_1}\text{Ni}_{1-x_2}\text{M}_x\text{O}_2$ (式中、
M は Co、Al、Mg、Fe、Mg または Mn、 $0 < x_2 \leq$
 0.5 、 $0 \leq x_1 + x_2$ 、 $0.9 \leq y \leq 1.3$) で示される活物質
が提案されている。

前記公報には、M が Mn の場合は本来放電容
量が小さく、 x_2 が 0.5 を超えると、高容量を目的
とするリチウム二次電池の正極活物質としての
本来の機能を失うと記載されている。

最も Mn 比率が大きい場合としては、
 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ が例示されている。

なお、米国特許第 5985237 号においては、層構
造を有する LiMnO_2 の製造方法が示されている
が、これは実質的に 3V 級の活物質である。

>>)

【0006】

上述のような米国特許公報および日本特許出
願公開公報に記載された先行技術は、全て
 LiNiO_2 のサイクル特性などの電気化学的特性
を改善するために、 LiNiO_2 の特徴を残しつつ、
 LiNiO_2 に微量の元素を添加するものである。

したがって、添加後に得られる活物質に含まれ
る Ni の量が Mn の量を常に上回っており、
Ni:Mn=0.8:0.2 の比が多く提案されている。

また、最も Mn 量が多い比としては、
Ni:Mn=0.55:0.45 が開示されている。

proposed densely. In addition, regarding Japan Unexamined
Patent Publication Hei 8-171910 disclosure, coprecipitation
doing manganese and the nickel in mixed aqueous solution of
manganese and nickel including alkali solution, the method
which obtains active substance which by fact that it calcines
next including lithium hydroxide, is shown with type: Li
 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ (In Formula, $0.7 \leq x \leq 0.95$) is proposed. >

【0005】

In addition, desirable particle active substance where it
possesses composition which is shown with type: $\text{Li Ni}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$
(In Formula, as for M above any one kind of Co、Mn、Cr、
Fe、V and Al, $1 > x \geq 0.5$) regarding Japan Unexamined Patent
Publication Hei 9-129230 disclosure, is disclosed, those of
 $x=0.15$ are shown as active substance which includes Ni and
Mn.

In addition, active substance which is shown with
type: $\text{Li}_{y-x_1}\text{Ni}_{1-x_2}\text{M}_x\text{O}_2$ (In Formula, as for M Co、Al、Mg、
Fe、Mg or Mn、 $0 < x_2 \leq 0.5$ 、 $0 \leq x_1 + x_2$ 、 $0.9 \leq y \leq 1.3$) which
is synthesized with coprecipitation synthetic method regarding
Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-69910
disclosure, is proposed.

When when M is Mn, originally discharge capacity is small to
the aforementioned disclosure, x_2 exceeds 0.5, when original
function as positive electrode active material of lithium
secondary battery which designates high capacity as objective
is lost it is stated.

$\text{Li Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ is illustrated as when Mn ratio is largest.

Furthermore, manufacturing method of Li Mn O_2 which
possesses layered structure regarding U.S. Patent 5985237
number, is shown, but this 3-volt class is active substance
substantially.

>>)

【0006】

U.S. Patent communicate an above-mentioned way and prior
art which is stated in Japan patent application Unexamined
Patent Publication while in order to improve cycle property or
other electrochemical characteristic of all Li NiO_2 , leaving
feature of Li NiO_2 , are something which adds element of trace
amount to Li NiO_2 .

Therefore, quantity of Ni which is included in active
substance which is acquired after adding has always exceeded
quantity of the Mn, ratio of Ni: Mn=0.8:0.2 is mainly
proposed.

In addition, Ni: Mn=0.55:0.45 is disclosed as ratio where
amount of manganese is most.

しかし、これら従来技術においては、 LiNiO_2 が LiMnO_2 と分離してしまうため、単一相の結晶構造を有する複合酸化物を得るのは困難である。

これは、共沈の際に Mn^{2+} が酸化されて Mn^{3+} になりやすく、 Mn^{3+} は Ni^{2+} と均質な複合酸化物を形成しにくいからである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上述のように、現在市販されている 4V の高電圧を有する LiCoO_2 の代替材料として、同様の層構造を有しつつ高容量で低コストの正極活物質である LiNiO_2 および LiMnO_2 の研究開発がなされている。

しかし、 LiNiO_2 は放電形状が平坦でなく、かつサイクル寿命も短い。

さらに、耐熱性も低く、 LiCoO_2 の代替材料として使用するには大きな問題がある。

このため、 LiNiO_2 に様々な元素を添加して改良することが試みられているが、未だ不十分である。

また、 LiMnO_2 では 3V の電圧しか得られないことから、層構造を有さず、容量の低いスピネル構造をもつ LiMn_2O_4 が研究されはじめている。

したがって、本発明は、上述のような問題を解決し得る正極活物質を提供することを目的とする。

また、本発明は、 LiCoO_2 と同等の 4V の電圧を有し、平坦な放電カーブを示し、さらに LiCoO_2 より高容量で低価格の正極活物質を得ることにあ

る。さらに、本発明は、かかる正極活物質を用いた高容量で充放電効率の優れた非水電解質二次電池を提供することをも目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、実質的に同比率のニッケル元素およびマンガン元素を含む酸化物の結晶粒子からなり、前記結晶粒子の結晶構造が菱面体構造である(菱面体晶系に属する)非水電解質電池用正極活物質に関する。

換言すれば、前記結晶粒子においては、ニッケル

But, because LiNiO_2 separates with LiMnO_2 regarding these Prior Art, it is difficult to obtain composite oxide which possesses crystal structure of the single phase.

This, Mn^{2+} oxidation being done case of coprecipitation, to be easy to become Mn^{3+} , because Mn^{3+} is difficult to form Ni^{2+} and uniform composite oxide.

[0007]

[Problems to be Solved by the Invention]

Above-mentioned way, while possessing similar layered structure, as the substitute material of LiCoO_2 which possesses high voltage of 4 V which presently are marketed, research and development of LiNiO_2 and LiMnO_2 which area positive electrode active material of low cost with high capacity has done.

But, LiNiO_2 discharge shape not to be a flat, at same time cycle lifetime is short.

Furthermore, there is a large problem where also heat resistance is low, uses as substitute material of LiCoO_2 .

Because of this, adding various element to LiNiO_2 , it improves it is tried densely, but it is a unsatisfactory still.

In addition, with LiMnO_2 only voltage of 3 V from fact that it cannot acquire, it does not possess layered structure, LiMn_2O_4 which has spinel structure where capacity is low has started to be researched.

Therefore, this invention offers positive electrode active material which can solve problem as above-mentioned way densely makes objective.

In addition, this invention has voltage of 4 V which are equal to the LiCoO_2 , shows planar discharge curve, furthermore from LiCoO_2 are times when the positive electrode active material of low cost is obtained with high capacity.

Furthermore, this invention offers nonaqueous electrolyte secondary battery where charge-discharge efficiency is superior in high capacity which uses this positive electrode active material even densely makes objective.

[0008]

[Means to Solve the Problems]

this invention substantially consists of nickel element of same ratio, and crystalline granule of oxide which includes manganese element regards positive electrode active material for (It belongs to thombohedral crystal system.) nonaqueous electrolyte battery where crystal structure of aforementioned crystalline granule is rhombohedron structure.

If you rephrase, nickel atom and manganese atom, are

ル原子とマンガン原子が、互いに均質に分散している。

前記結晶粒子の結晶構造が六方晶系であり、c軸の長さが 14.25 オングストローム以上であるのが有効である。

前記正極活物質は、さらに前記酸化物がリチウム元素を含有するのが有効である。

前記結晶粒子が球形であるのが有効である。

また、前記正極活物質は、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の粒径を有する前記酸化物の結晶粒子と、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ の粒径を有する前記結晶粒子の二次粒子との混合物からなるのが有効である。

また、前記結晶粒子の結晶構造が菱面体構造であり、酸化によって単位格子の体積が減少するものであるのが有効である。

また、ニッケル元素とマンガン元素の比率の誤差が 10 原子%以内であるのが有効である。

また、前記酸化物に含まれるリチウム元素、ニッケル元素およびマンガン元素が、 $1.03 \leq \text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}) \leq 1.03$ を満たすのが有効である。

【0009】

さらに、本発明は、ニッケル塩およびマンガン塩を含む水溶液と、アルカリ溶液とを同時に反応槽に投入し、不活性ガスを通気しながら前記ニッケルおよびマンガンを含沈させることによりニッケルマンガン水酸化物および/またはニッケルマンガン酸化物を得る工程、前記ニッケルマンガン水酸化物および/またはニッケルマンガン酸化物と、リチウム化合物とを混合して混合物を得る工程、ならびに前記混合物を焼成する工程を有する非水電解質電池用正極活物質の製造方法にも関する。

この製造方法においては、前記反応槽の温度が $30 \sim 50^\circ\text{C}$ であるのが有効である。

また、前記ニッケル塩およびマンガン塩が硫酸塩であるのが有効である。

また、前記アルカリ溶液が、水酸化ナトリウムおよびアンモニア水の混合物であるのが有効である。

また、前記リチウム化合物が、炭酸リチウムおよび/または水酸化リチウムであるのが有効である。

dispersed to uniform mutually regarding aforementioned crystalline granule.

crystal structure of aforementioned crystalline granule being hexagonal system, it is effective for length of c axis to be 14.25 Angstroms or more.

As for aforementioned positive electrode active material, furthermore it is effective for the aforementioned oxide to contain lithium element.

It is effective for aforementioned crystalline granule to be spherical shape.

In addition, as for aforementioned positive electrode active material, it is effective to consist of mixture of crystalline granule of aforementioned oxide which possesses particle diameter of $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ and secondary particle of the aforementioned crystalline granule which possesses particle diameter of $2 \sim 20 \mu\text{m}$.

In addition, crystal structure of aforementioned crystalline granule being rhombohedron structure, it is effective to be something which volume of the unit cell decreases with oxidation.

In addition, it is effective for deviation of ratio of nickel element and manganese element to be within 10 atom%.

In addition, lithium element, nickel element and manganese element which are included in the aforementioned oxide, $1.03 \leq \text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}) \leq 1.03$ are effective.

[0009]

Furthermore, while this invention, throwing aqueous solution and alkali solution which include nickel salt and manganese salt to reactor simultaneously, gas permeation doing inert gas step. aforementioned nickel manganese hydroxide and/or nickel manganese oxide which obtains nickel manganese hydroxide and/or nickel manganese oxide by coprecipitation doing aforementioned nickel and manganese and, Mixing lithium compound, it regards also manufacturing method of positive electrode active material for nonaqueous electrolyte battery which possesses step which calcines step. and the aforementioned mixture which obtain mixture.

Regarding this manufacturing method, temperature of aforementioned reactor $30 \sim 50^\circ\text{C}$ being is effective.

In addition, it is effective for aforementioned nickel salt and the manganese salt to be sulfate.

In addition, aforementioned alkali solution, being a mixture of sodium hydroxide and ammonia water is effective.

In addition, aforementioned lithium compound, being a lithium carbonate and/or lithium hydroxide is effective.

ある。

また、前記焼成の温度が 550°C 以上であるのが有効である。

また、前記焼成の温度が 950°C 以上であり、焼成後の前記混合物を続けて 700~780°C で焼成するのが有効である。

【0010】

さらにまた、本発明は、 $0.3\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ および MnOOH を乾式混合して混合物を得る工程、ならびに前記混合物を焼成する工程を有する非水電解質電池用正極活物質の製造方法にも関する。

この場合、前記の焼成温度が 550°C 以上であるのが有効である。

また、本発明は、少なくともリチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な物質および/または金属リチウムを負極活物質として含む負極、セパレータ、上記正極活物質を含む正極、ならびに電解質からなる非水電解質二次電池に関する。

本発明によれば、安価なニッケルマンガン複合酸化物を正極活物質として有効に利用でき、高容量で充放電効率の良い非水電解質二次電池を提供することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、上述のような従来技術における問題点に鑑み、 LiNiO_2 が持つ特性や LiMnO_2 が持つ特性を新たな添加元素を入れることで改良する技術ではなく、ニッケル化合物とマンガン化合物を原子レベルで均質に分散させて固溶体を形成することで新たな機能を発現するニッケルマンガン複合酸化物からなる正極活物質を見出した。

すなわち、従来技術においては、添加元素として多くの元素が提案されているが、そのなかでどの元素が具体的に好ましいのかが、技術的に明確にはされていなかった。

これに対し、本発明者らは、様々な元素の組み合わせおよび添加割合について鋭意研究を重ねてきた結果、ニッケルとマンガンをほぼ同比率で組み合わせることにより新たな機能を発現

In addition, it is effective for temperature of aforementioned calcining to be 550 °or higher.

In addition, temperature of aforementioned calcining being 950 °or higher ,continuing aforementioned mixture after calcining, 700 - 780 ° withit is effective to calcine.

【0010】

Furthermore and, this invention $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 Ni which possesses particle diameter of $0.3\mu\text{m}$ or less (OH) dry mixing doing $\times 2$ and MnOOH , regards also the manufacturing method of positive electrode active material for nonaqueous electrolyte battery which possesses step whichcalcines step. and aforementioned mixture which obtain the mixture.

In this case, it is effective for aforementioned sintering temperature to be 550°or higher.

In addition, it regards nonaqueous electrolyte secondary battery which consists of positive electrode、 and the electrolyte which include negative electrode、 separator、 above-mentioned positive electrode active material which lithium ion intercalation-deintercalation does this invention, at least and densely includes possible substance and/or metallic lithium as negative electrode active material.

Be able to utilize effectively according to this invention, with inexpensive nickel manganese composite oxide as positive electrode active material, nonaqueous electrolyte secondary battery where charge-discharge efficiency is good with high capacity can be offered.

【0011】

[Embodiment of the Invention]

these inventors, you considered to problem in Prior Art an above-mentionedway characteristic which LiNiO_2 has and characteristic which LiMnO_2 has itwas not a technology which is improved by fact that new added element is inserted, nickel compound and manganese compound you dispersed to uniform with the atomic level and you discovered positive electrode active material which consists of nickel manganese composite oxide whichreveals new function by fact that solid solution is formed.

Regarding namely, Prior Art, many element are proposed as added element, butwhether among those which element being desirable concretely, in the technically it was not done to clearness.

Vis-a-vis this, as for these inventors, as for result of repeating the diligent research concerning combination and addition proportion of various element,it combines nickel and manganese it can reveal new function withalmost same ratio

し得ることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

【0012】

ニッケルとマンガン原子レベルで固溶させるために共沈法が好ましい。

共沈法で固溶させるとき、水溶液中でのニッケルおよびマンガンは2価のイオンである。

このまま同じ価数で存在して同時に滴下されたアルカリと中和することによって共沈させるのが望ましい。

しかし、マンガンの場合は非常に酸化されやすく、水溶液中に微量存在する溶存酸素でも十分に酸化されてMnが3価イオンになってしまう。

このように、2価のイオンと3価のイオンが混在することで、原子レベルの固溶は不十分になってしまう。

本発明においては、このようなことを抑制するため、水溶液中に不活性ガスである窒素やアルゴンなどをバブリングして溶存酸素を除去するか、または還元剤をあらかじめ水溶液中に添加する方法をとることが好ましい。

したがって、共沈法の従来技術との違いは不活性雰囲気中で共沈させることである。

【0013】

本発明に係る正極活物質は、実質的に同比率のニッケル元素およびマンガン元素を含む酸化物の結晶粒子からなり、前記酸化物がリチウム元素を含有するのが好ましい。

前記酸化物は、結晶構造的には層構造を有し、菱面体晶系に属し、かつニッケル原子とマンガン原子が原子レベルで均一に分散している単一相である。

ニッケルとマンガンを組み合わせて用いることが好ましい理由は以下のとおりである。

すなわち、前記酸化物をリチウム二次電池用の正極活物質に適用したとき、充放電によってLiが結晶内を出入りする。

通常の活物質では、放電末期で活物質の電子電導度が低下し、放電カーブがなだらかになってしまう。

これは、電子電導度が低下することによって引

and due to especially, you discovered densely, this invention reached to completion.

[0012]

nickel and manganese with atomic level coprecipitation method is desirable in order solid solution to do.

When solid solution doing with coprecipitation method, nickel and manganese in the aqueous solution are ion of divalent.

This way existing with same valence number, alkali which is dripped simultaneously coprecipitation it is desirable by fact that it neutralizes to do.

But, in case of manganese very oxidation it is easy to be done, in the aqueous solution trace amount even with dissolved oxygen which exists oxidation being done in satisfactory, Mn becomes trivalent ion.

This way, by ion of divalent and fact that ion of the trivalent exists together, solid solution of atomic level becomes unsatisfactory.

Regarding to this invention, in order this kind of to control densely, the bubbling doing nitrogen or argon etc which is a inert gas in aqueous solution, it removes dissolved oxygen, or it takes or other method which beforehand adds reductant in aqueous solution, it is desirable densely.

Therefore, difference with Prior Art of coprecipitation method is coprecipitation to do with inert atmosphere.

[0013]

positive electrode active material which relates to this invention substantially consists of the nickel element of same ratio and crystalline granule of oxide which includes the manganese element, it is desirable for aforementioned oxide to contain the lithium element.

Aforementioned oxide has layered structure in crystal structural, belongs to rhombohedral crystal system, at same time nickel atom and manganese atom being atomic level, it is a single phase which is been dispersed to uniform.

Densely desirable reason where it uses combining nickel and the manganese is as follows.

When applying namely, aforementioned oxide to positive electrode active material for the lithium secondary battery, Li exiting and entering does inside crystal with charge-discharge.

With conventional active substance, degree of electronic conduction of active substance decreases with the discharge end stage, discharge curve becomes gentle.

This is thought that it is a polarization which is caused by fact

き起こされる分極であると考えられる。

しかし、ニッケルとマンガンを組み合わせた場合は、各々の固有の電子状態が相互作用するため、放電末期に電子電導度が著しく低下することを抑えることが可能である。

結果として、充放電カーブが好ましい平坦な形状になる。

【0014】

一方、上記酸化物を作成するための製造方法にも工夫が必要である。

通常複合酸化物を合成しようとする場合、それぞれの元素を含む水酸化物、オキシ水酸化物または酸化物などを混合して焼成する。

本発明の代表的な組成である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ を作成する場合、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ および MnOOH を 2:1:1(モル比)で十分に混合した後、反応が進行する適当な温度で焼成する。

このような乾式混合合成法は、米国特許第 5393622 号、第 5370948 号および第 5264201 号に記載されているが、いずれにおいても Mn の含有量が低く、乾式合成法で充分であるとの説明がなされている。

ところが、本発明者らが上記米国特許に係る乾式混合合成法を用いた場合、ニッケルとマンガンが原子レベルで固溶することが難しく、単一相が極めて得られにくいことがわかった。

しかし、本発明者らは、上記の 3 種類の混合粉末が非常に細かい粒子である場合、例えば $0.3 \mu\text{m}$ 以下の粒子を用いることで X 線回折パターンだけで見る限りでは単相のものが得られることを見出した。

【0015】

さらに、このような乾式混合焼成法より以下のような共沈法によれば、より理想的な酸化物が得られることがわかった。

ニッケルの複合酸化物を作成するためには湿式共沈法を用いると良い結果が得られることが最近の研究で明らかになってきた。

例えば、ニッケルとマンガン共沈法は特開平 8-171910 号公報に開示されている。

共沈法は、水溶液中で中和反応を利用して 2 元素を同時に沈殿させて複合水酸化物を得る手法である。

that degree of electronic conduction decreases.

But, when nickel and manganese are combined, in order electronic state of each peculiar interaction to do, degree of electronic conduction decreases holds down densely considerably in discharge end stage, it is possible densely.

As result, it becomes planar shape where charge-discharge curve is desirable.

【0014】

On one hand, device is necessary even in manufacturing method in order to draw up above-mentioned oxide.

Usually when it tries to synthesize composite oxide, mixing hydroxide, oxy hydroxide or oxide etc which includes respective element, it calcines.

When $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ which is a representative composition of this invention is drawn up, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and MnOOH 2: 1: 1: after mixing to satisfactory with 1 (mole ratio), is calcined with suitable temperature which reaction advances.

This kind of dry mixing synthetic method, is stated in U.S. Patent 5393622 number, 5370948 numbers and 5264201 numbers, but content of Mn is low in which, explanation has done that it is a satisfactory with dry type synthetic method.

However, when dry mixing synthetic method where these inventors relates to above-mentioned U.S. Patent is used, nickel and manganese being atomic level, solid solution it does, it is difficult densely, single phase quite is difficult to be acquired, understood densely.

But, if as for these inventors, when it is a particle where mixed powder of the above-mentioned 3 kinds is very small, by fact that particle of for example $0.3 \mu\text{m}$ or less is used you see with just X-ray diffraction pattern, with those of single phase are acquired discovered densely.

【0015】

Furthermore, like below according to coprecipitation method from this kind of dry mixing sintering method, from ideal oxide it is acquired you understood densely.

In order to draw up composite oxide of nickel, when wet type coprecipitation method is used, good result is acquired densely in recent research became clear.

for example nickel and manganese coprecipitation method are disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-171910 disclosure.

coprecipitation method, precipitating binary element simultaneously in aqueous solution making use of neutralization reaction, is technique which obtains compound

法である。

現在までは、ニッケルの一部を少量の他元素で置き替えるだけであったため、通常の共沈法で充分であった。

しかし、本発明のように実質的に同じ量のニッケル元素とマンガン元素を原子レベルで固溶させるためには高度の技術を要し、従来の方法では無理であった。

共沈法で得られた水酸化物とリチウムを反応させ、目的のリチウム含有複合酸化物を得る場合にも、その粒子形状によって電池に使用した場合の電気化学的特性に大きな差が生じ、従来の方法ではその差の制御が困難である。

また、焼成温度も電気化学特性に大きな影響を及ぼすことから、適当な焼成温度を選ぶべきである。

このような合成上の条件に関しては、実施例でより詳細に記述する。

【0016】

本発明において、ニッケルとマンガンの組み合わせを選ぶことには大きな意味があり、従来のように LiNiO_2 を改良するために様々な元素を微量加えることは異なる。

ニッケルとマンガンの比率は 1:1 が理想的である。

このような比率の化合物従来は実用化されていない。

さらに、本発明における合成法は、共沈法を改良したものである。

共沈法の条件やその後の焼成の条件により、得られる活物質の粒子形状が異なるとともに電気化学特性まで変化するため、目的に応じた条件を選択すればよい。

【0017】

(1)

正極活物質

共沈法で正極活物質を製造する場合を説明する。

ここで用いた実験設備の概略図を図 1 に示す。

原料としては、硫酸ニッケル及び硫酸マンガンを使用した。

hydroxide.

Because to presently, portion of nickel just is replaced with the other element of trace, it was a satisfactory with conventional coprecipitation method.

But, like this invention in order substantial solid solution to do nickel element and manganese element of same quantity with atomic level, high-level technology was required, with conventional method it was unreasonable.

Difference which is large to electrochemical characteristic when reacting, when you obtain lithium containing composite oxide of objective, particle form depending, you use hydroxide and lithium which are acquired with coprecipitation method for battery occurs, with conventional method control of that difference is difficult.

In addition, from fact that influence where also sintering temperature is large to electrochemistry quality is exerted, it is good to choose suitable sintering temperature.

In regard to condition in regard to this kind of synthesis, you describe in detail with Working Example.

【0016】

Regarding to this invention, there is large meaning in choosing the combination of nickel and manganese, conventional way it differs from fact that trace amount it adds various element in order to improve LiNiO_2 .

ratio of nickel and manganese 1: 1 is ideal.

compound of this kind of ratio it is not utilized until recently.

Furthermore, synthetic method in this invention is something which improves the coprecipitation method.

condition of coprecipitation method and after that by condition of calcining, as particle form of active substance which is acquired differs in order to change to electrochemistry quality, if condition which responds to objective should have been selected.

【0017】

(1)

positive electrode active material

Case where positive electrode active material is produced with coprecipitation method is explained.

conceptual diagram of experimental facility which is used here is shown in the Figure 1.

As starting material, nickel sulfate and manganese sulfate were used.

各々1.2 モル/リットルの NiSO_4 水溶液と MnSO_4 水溶液の混合溶液と、4.8 モル/リットルの NaOH 水溶液と、4.8 モル/リットルの NH_3 溶液とを、0.5 ミリリットル/min の速度で反応槽 1 に同時に投入する。

反応槽 1 の中には円筒状のチューブ 2 が設置されており、チューブの中には攪拌棒 3 が備えられている。

このチューブの中で共沈の水酸化物が得られるが、同時にチューブの中に設置されている攪拌棒で下向きに(反応槽の底向き)の力が加えられる。

この力で得られた水酸化物の微結晶が互いに衝突して結晶成長し、結晶粒子を形成する。

これらの粒子は、図 1 における矢印で示すようにチューブの外側を通過し、オーバーフローによって系外に取り出される。

このとき得られる粒子は、衝突の力などによって実質的に球状である。

【0018】

このとき、反応槽の温度は 30~50°C に保つ。

また、水溶液中に酸素が溶存すると、マンガンが非常に酸化しやすく二価から三価になってしまう。

したがって、 β 型の $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$ を得ようとするとき、この反応槽から溶存酸素を追い出すために窒素またはアルゴンなどの不活性ガスをバブリングしたり、何らかの還元剤を添加するなどしてマンガンの酸化を抑制する必要がある。

一方、 α 型の $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2 \cdot x\text{SO}_4^{2-} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ が得られても問題がない場合や、逆にこれを製造したい場合は、液中の溶存酸素をうまく利用すればよい。

【0019】

本発明者らの実験によれば、X 線回折像の結果から、約 30°C の低温領域の方が結晶性のより高い水酸化物が得られることがわかった。

このような反応槽は連続的にしかも高速で複合水酸化物を製造することができるため、工業的には非常に有用である。

しかし、得られる粒子の粒度分布が広くなり、大小さまざまな粒径の粒子が混合されてしまうことになる。

Ni SO_4 aqueous solution of each 1.2 mole/liter and mixed solution of MnSO_4 aqueous solution and NaOH aqueous solution of 4.8 mole/liter and NH_3 solution of 4.8 mole/liter, are thrown simultaneously to reactor 1 with velocity of 0.5 ml/min.

tube 2 of cylinder is installed in reactor 1, stirring rod 3 has in the tube.

hydroxide of coprecipitation is acquired in this tube, but it can add to downward power of (bottom direction of reactor) with stirring bar which is installed simultaneously in tube.

crystallite of hydroxide which is acquired by this power colliding mutually, crystal growth it does, forms crystalline granule.

As for these particle, as shown with arrow in Figure 1, it passes outside of tube, with overflow is removed to outside the system.

particle which this time is acquired is spherical shape substantially by power etc of collision.

【0018】

This time, temperature of reactor maintains 30 - 50 °.

In addition, when oxygen dissolves in aqueous solution, manganese the oxidation to be easy to do from divalent becomes very trivalent.

Therefore, when the β -type $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$ it tries to obtain $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$, it is necessary bubbling to do nitrogen or argon or other inert gas in order to expel dissolved oxygen from this reactor, to add a some reductant and such as doing to control the oxidation of manganese.

On one hand, the α -type $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2 \cdot x\text{SO}_4^{2-} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ being acquired, there is not a problem when and, when you want to produce this conversely, if dissolved oxygen in liquid well should have been utilized.

【0019】

According to experiment of these inventors, from result of x-ray diffraction image, approximately 30 ° hydroxide where low temperature domain is higher than crystalline it is acquired you understood densely.

This kind of reactor because in continuous furthermore compound hydroxide can be produced with high speed, is very useful in industrially.

But, particle size distribution of particle which is acquired becomes wide, means that particle of large and small various particle diameter is mixed.

また、 $10\mu\text{m}$ を超えるような大きな球状の粒子は反応槽の底にたまってしまい、取り出しにくくなり、粒径をあまり大きくできないという欠点もある。

ここで、図 2 に、このような反応槽で得られた代表的な粒子の表面の SEM(走査式電子顕微鏡)写真を示した。

また、図 3 に、このような反応槽で得られた代表的な粒子の断面の SEM(走査式電子顕微鏡)写真を示した。

これらの写真の倍率は、1000、3000、10000 および 30000 倍である。

図 2 の(a)および(b)ならびに図 3 の(a)および(b)から、粒子は実質的に球状であることがわかる。

また、図 2 の(c)および(d)から、表面には均一にひだの様な形状の凹凸があり、さらに粒子が多孔体であることがわかる。

また、図 3 に示した粒子の断面の SEM 写真から、内部に至るまで表面と同様に均一なひだが観察され、粒子がほぼ均一サイズの孔をもつ多孔体であることがわかる。

参考のため、得られた複合酸化物の化学分析(元素分析)結果の一例を表 1 に示す。

【0020】

【表 1】

In addition, it accumulates in bottom of reactor, becomes difficult, to remove particle of large kind of spherical shape which exceeds $10\mu\text{m}$ particle diameter there is also a deficiency that cannot be made excessively large.

Here, in Figure 2, SEM (scan type electron microscope) photograph of surface of representative particle which is acquired with this kind of reactor was shown.

In addition, in Figure 3, SEM (scan type electron microscope) photograph of cross section of the representative particle which is acquired with this kind of reactor was shown.

draw ratio of these photograph, 1000, 3000 and 10000 and is 30000 times.

(a) and of Figure 2 (b) and from (a) and (b) of Figure 3, particle is spherical shape substantially, understands densely.

In addition, from (c) and (d) of Figure 2, there is a unevenness of shape like pleat in uniform in surface, furthermore the particle is porous article, understands densely.

In addition, from SEM photograph of cross section of particle which is shown in Figure 3, until internal uniform pleat is observed in same way as surface, it is a porous article where particle almost has hole of the uniform size, understands densely.

For referring, one example of chemical analysis (elemental analysis) result of composite oxide which is acquired is shown in Table 1.

【0020】

【Table 1】

組 成	
Ni(%)	31.7
Ni(mol/g)	0.00540
Co(%)	0.054
Fe(%)	0.053
Cu(%)	≤ 0.001
Mn(%)	28.5
Mn(mol/g)	0.00519
Na(%)	0.17
Cl(%)	≤ 0.05
SO ₄ (%)	0.073
タ ッ プ 密 度 (g/cc)	0.65
パ ル ク 密 度 (g/cc)	0.44
粒 径 (μ m)	12.0
Mn : Ni 比	0.98:1.02

【0021】

より高密度で、大きな粒径をもつ球状の複合水酸化物を得るためには、以下のように製造方法を変更すればよい。

変更した実験設備の構成を示す概略図を図 4 に示す。

図 4 に示す設備では、ポンプ 4 を用いて供給口 5 から混合溶液を反応槽 6 に導入し、反応層 6 の下から上にフローさせ、共沈して沈降する微結晶に衝突させる。

材料の捕集部 7 は設備の下部に設けてある。

したがって、結晶がある程度発達して比重が増加した結晶粒子は、沈降して下部の捕集部 7 に到達するが、未発達の結晶粒子は下部からフローされる溶液の力に押し戻され、下部に落ちないシステムになっている。

【0022】

このような方法によって、10~20 μm の大きな粒径でしかもタップ密度が 2.2g/cm³ の高密度の複合水酸化物を得ることができる。

ここで、この方法で得られた粒子の代表的な SEM 写真を図 5 に示す。

図 5 には、(a)、(b)および(c)に、それぞれ 1000、2000 および 20000 倍の SEM 写真を示した。

粒子の中には、前述した多孔質のものとは少し異なり、結晶子が高密度に充填され、大きな球

[0021]

In order to obtain compound hydroxide of spherical shape which with the high density, has larger particle diameter, like below if manufacturing method should have been modified.

conceptual diagram which shows constitution of experimental facility which it modifies is shown in Figure 4.

With facility which is shown in Figure 4, introducing mixed solution into reactor 6 from supply port 5 making use of pump 4, from under reaction layer 6 flow doing on, coprecipitation doing it collides to crystallite which the settling is done.

collecting part 7 of material is provided in bottom of facility.

Therefore, crystal advancing, certain extent crystalline granule where density increases, settling doing, arrives in collecting part 7 of bottom, but the crystalline granule of undeveloped is pushed back by power of solution which the flow is done from bottom, has become system which does not fall to bottom.

[0022]

With this kind of method, furthermore tap density can acquire the compound hydroxide of high density of 2.2 g/cm³ with particle diameter whose 10 -20 μm are large.

Here, representative SEM photograph of particle which is acquired with this method is shown in Figure 5.

(a) In (b) and (c), respectively SEM photograph of 1000, 2000 and 20000 times was shown in Figure 5.

It differs from those of porous which is mentioned earlier a little in particle, crystallite is filled in high density, particle of

状の粒子が形成されている。

なお、結晶粒子は水酸化物のままでも良いが、保存中の経時変化が問題となる場合は低温で乾燥・焼成することで酸化物にすることもできる。

以上のように、本発明によれば、共沈方法の条件をその目的にあわせて変更することで、多孔質な球状粒子も高密度の球状粒子も製造することができる。

さらに、粒径も、小さな粒径から $20\mu\text{m}$ 付近まで自在に制御可能である。

X 線で観測することのできる結晶性も、反応槽の温度を適宜変更することで、制御可能である。

【0023】

つぎに、得られた水酸化物または酸化物を水酸化リチウムなどのリチウム源と混合し、焼成することによって、目的とするリチウム二次電池用の正極活物質である $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ を得る。

このとき、リチウム源としては水酸化リチウムを用いればよい。

炭酸リチウムを検討したところ、目的の単一相を得ることは可能であるが、粒子形状の制御や結晶性などの面で水酸化リチウムの方が有利であった。

球状のニッケルマンガン水酸化物の内部にまで、均一にリチウムを供給することが望ましい。

水酸化リチウムを使用した場合は、まず比較的低温で水酸化リチウムが溶融し、ニッケルマンガン水酸化物粒子の内部までリチウムが供給され、ついで、温度が上昇するに伴って、粒子の外側から徐々に酸化反応がおこるため、理想的である。

一方、炭酸リチウムを使用した場合は、一度脱炭酸反応が起こらなければならない、この反応は水酸化リチウムの場合と比較し高温でおこる。

したがって、脱炭酸反応と酸化反応がほぼ同時に起こってしまう。

このことが、粒子形状の制御や結晶性などの面で、水酸化リチウムの方が有利である理由と考えられる。

【0024】

large spherical shape is formed.

Furthermore, crystalline granule is good even with while it is a hydroxide, but when change over time which is in midst of retaining becomes problem, it is possible also by fact that with low temperature it dries & calcines to make oxide.

Like above, according to this invention, in combination with condition of coprecipitation method to objective, by fact that it modifies, it can produce porous spherical particle and spherical particle of high density.

Furthermore, also particle diameter, is controllable unrestrictedly from the small particle diameter to $20\mu\text{m}$ vicinity.

Also crystalline which can observe with X-ray, by fact that the temperature of reactor is modified appropriately, is controllable.

[0023]

Next, hydroxide or oxide which is acquired is mixed with lithium hydroxide or other lithium source, by fact that it calcines, $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ which is a positive electrode active material for lithium secondary battery which is made objective is obtained.

lithium hydroxide should have been used this time, as lithium source.

When lithium carbonate was examined, it is possible to obtain single phase of the objective, but lithium hydroxide was more profitable in control and crystalline or other aspect of particle form.

lithium is supplied to uniform to internal of nickel manganese hydroxide of the spherical shape densely is desirable.

When lithium hydroxide is used, as lithium hydroxide melts first with relatively low temperature, the lithium is supplied to internal of nickel manganese hydroxide particle, next, temperature rises, because oxidation reaction happens gradually from outside of particle, it is ideal.

On one hand, when lithium carbonate is used, one time decarboxylation reaction must happen, as for this reaction it happens with high temperature by comparison with the case where it is a lithium hydroxide.

Therefore, decarboxylation reaction and oxidation reaction happen almost simultaneously.

In control and crystalline or other aspect of particle form, you can think this, the reason where lithium hydroxide is more profitable.

[0024]

つぎに、好ましい焼成条件に関して説明する。

ニッケルマンガン複合水酸化物と水酸化リチウムを乾式で十分に混合する。

このとき、水酸化リチウムとニッケルマンガン水酸化物は、Li、Ni および Mn の原子比が $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn})=1$ を満たすように混合するのが理想的である。

しかし、焼成の温度や粒子形状の制御のために、若干増やしたり減らしたりすることもできる。

例えば、焼成温度が高温のときや、焼成後の一次粒子を大きくしたいときは、リチウムを多少多めに混合する。

この場合、約3%程度の増減が好ましい。

焼成の雰囲気は酸化雰囲気であればよい。

ここでは、通常の大気雰囲気で検討した。

【0025】

焼成の温度は重要である。

図6に、各温度で焼成したときに得られたリチウム含有ニッケルマンガン酸化物のX線回折像を示す。

焼成時間は15時間と一定にした。

図6の(a)、(b)、(c)、(d)、(e)および(f)は、それぞれ550、650、750、850、1000および1050°Cを超える焼成温度で検討を行った。

この範囲でほぼ同様の構造をもった材料を製造できることがわかる。

結晶性については、より高温で焼成したもののX線回折のピークがシャープになっており、結晶性が高いことがわかる。

1000°Cを超える高温でも、材料の熱分解などは生じない。

また、このX線回折パターンより結晶構造を解析すると、菱面体晶系に属することがわかる。

【0026】

また、これを六方晶系に変換し、ミラー指数付けを行った。

すべてのピークはミラー指数を帰属でき、単一相が形成されていることがわかる。

Next, you explain in regard to desirable sintering condition.

nickel manganese compound hydroxide and lithium hydroxide are mixed to satisfactory with the dry type.

This time, as for lithium hydroxide and nickel manganese hydroxide, in order atomic ratio of the Li, Ni and Mn $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn})$ to fill up = 1, fact that it mixes is the ideal.

But, it is possible also to increase temperature of calcining and forcontrolling particle form, somewhat and/or to decrease.

for example sintering temperature is high temperature when and, when wanting to enlarge primary particle after calcining, lithium it mixes more or less more than usual.

In this case, increase and decrease of approximately 3% extent isdesirable.

If atmosphere of calcining a oxidative atmosphere it should have been.

Here, it examined with conventional air atmosphere.

[0025]

temperature of calcining is important.

When in Figure 6, calcining with each temperature, x-ray diffraction image of lithium containing nickel manganese oxide which is acquired is shown.

sintering time 15 hours and made fixed.

Figure 6 (a), (b), (c), (d), (e) and as for (f), れ れ 550, 650, 750and 85 0, 1 000 and 1050 * it examined with sintering temperature which it exceeds.

Can produce material which almost had similar structure in this rangeunderstands densely.

Concerning crystalline, peak of X-ray diffraction of those which arecalcined at a higher temperature has become sharp, crystalline ishig, understands densely.

1000 *, thermal decomposition etc of material does not occur even with high temperature which it exceeds.

In addition, when crystal structure is analyzed from this X-ray diffraction pattern, it belongs to thombohedral crystal system, understands densely.

[0026]

In addition, this was converted to hexagonal system, mirror indexing wasdone.

As for all peak mirror exponent assignment it is possible, single phase isformed, understands densely.

ただし、1000℃を超える温度で焼成する場合は、若干材料表面の酸素が欠損していることも考えられるので、この酸素元素を材料に戻すために、1000℃で焼成した後、再度750℃ぐらいに温度を落とし、再焼成をかける方が好ましい。

したがって、焼成温度は550℃以上であればよく、好ましくは850℃以上、さらに好ましくは950℃以上であり、さらに好ましくは1000℃以上である。

さらに、950℃以上の場合、750℃付近にいったん温度を落として2度目の焼成をするのが好ましい。

【0027】

焼成して得られたリチウム含有ニッケルマンガン酸化物の粒子形状をSEMにより観察した。

図7の(a)に代表的な粒子のSEM写真を示す。

図より、粒子は球状をとどめている。

この粒子は、1μm以下の一次粒子が集まって10μm程度の球状の二次粒子を構成しているものであることがわかる。

また、一次粒子の表面は、図7の(b)に示すように、つつつで密に充填されていることがわかる。

また、焼成温度やその他の条件を制御することにより、図7の(c)ならびに図8の(d)および(e)に示すように、二次粒子の部分的な崩壊や一次粒子の粒子径の増減や形状変化を可能にできる。

さらに図8の(e)のように、ほぼ一次粒子のみからなる材料も得ることができる。

ここで、比較のために、共沈ではなく通常の乾式混合焼成法で製造した材料のデータを示す。

ここでは、数μmの粒径を有するNi(OH)₂、MnOOH、LiOH・H₂O粒子を所定の組成になるように混合し、同様に大気雰囲気中で15時間焼成した。

焼成温度は850または1000℃とした。

得られた材料のX線回折ピークを図9の(a)および図10(a)に示す。

図9の(b)および図10の(b)には、850または1000℃の共沈法で得られた材料のピークを下側に示している。

However, when 1000 ° it calcines with temperature which it exceeds, because also what oxygen of material surface has done defect somewhat is thought, in order to reset this oxygen element to material, 1000 ° with after calcining, for second time 750 ° about temperature is dropped, person who applies rebaking is desirable.

Therefore, if sintering temperature should have been 550 ° or higher, preferably 850 ° or higher, furthermore with preferably 950 ° or higher, furthermore it is a preferably 1000 ° or higher.

Furthermore, in case of 950 ° or higher, dropping temperature into 750 ° vicinity once, it is desirable to calcine second.

[0027]

Calcining, you observed particle form of lithium containing nickel manganese oxide which it acquires with SEM.

SEM photograph of representative particle is shown in (a) of Figure 7.

From figure, particle has left spherical shape.

This particle, primary particle of 1 μm or less getting together, is something which forms secondary particle of spherical shape of 10 μm extent, understands densely.

In addition, surface of primary particle has been filled, as shown in the (b) of Figure 7, slipperily densely, understands densely.

In addition, as Figure 7 (c) and shown in (d) and (e) of Figure 8 by controlling sintering temperature and other condition, partial collapse of the secondary particle and increase and decrease and shape change of particle diameter of the primary particle can be made possible.

Furthermore like (e) of Figure 8, almost it can acquire also the material which consists of only primary particle.

Here, for comparing, is not coprecipitation and data of material which is produced with conventional dry mixing sintering method is shown.

Here, Ni which possesses particle diameter of several μm (OH) in order to become predetermined composition, it mixed ₂, Mn OOH, LiOH · H₂O particle, 15 hours calcined in the same way in air atmosphere.

sintering temperature made 850 or 1 000 °.

X-ray diffraction peak of material which it acquires Figure 9 (a) and is shown in Figure 10 (a).

Figure 9 (b) and in (b) of Figure 10, peak of material which is acquired with coprecipitation method of 850 or 1 000 ° has been shown in underside.

これらの図より、乾式混合法で得られたものについては、ピークがスプリットして単一相が形成されていないことがわかる。

そして、単一相でないことで充放電容量およびサイクル寿命などの電気化学特性の低下が予想される。

これは、ニッケルとマンガンが十分に原子レベルで混合されていないことに起因すると考えられるため、使用する $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 MnOOH 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の粒径を細かくして検討を加えた。

その結果、約 $0.3 \mu\text{m}$ 以下の粒子を用いると、X線により、ほぼ単一相が形成されることを確認することができた。

[0028]

つぎに、得られた材料の電気化学特性について説明する。

図 6 に示したように、 $550 \sim 1050^\circ\text{C}$ の焼成温度で得られた材料の電気化学特性を、コイン型電池を作製することにより評価した。

コイン型電池は以下の手順で作製した。

各焼成温度で得られた正極活物質、導電材であるアセチレンブラック、結着剤であるポリフッ化ビニリデン樹脂(以下、「PVDF」という。)を 80:10:10 の重量比で混合し、シート状成形物を得る。

そしてこの成形物を円盤状に打ち抜き、真空中で 80°C の温度で約 15 時間乾燥させ、正極を得た。

また、シート状に成形されたリチウム金属を円盤状に打ち抜いて負極とした。

セパレータとしてはポリエチレンの微多孔膜を用い、電解液は、EC(エチレンカーボネート)と EMC(エチルメチルカーボネート)の 1:3(体積比)の混合溶媒に、1 モルの LiPF_6 を溶解して調製した。

そして、これらを用いて常法により、2016 サイズ(径が 20 ミリ、厚み 1.6 ミリ)のコイン型電池を作製した。

[0029]

作製したコイン型電池を用い、10 時間率相当の定電流値で $3.0 \sim 4.5\text{V}$ の間で充放電を繰り返した。

いずれの場合も、初期 150mAh/g 以上の充放電容量を得ることができ、かつ、放電電圧も 4V 級であることがわかった。

peak split having done from these figures, concerning those which are acquired with dry mixing method, single phase is not formed, understands densely.

And, decrease of charge-discharge capacity and cycle lifetime or other electrochemistry quality is expected by fact that it is not a single phase.

This originates in nickel and manganese not being mixed to the satisfactory with atomic level, but because it is thought, examination was added Ni which is used (OH)₂, MnOOH, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ with particle diameter this way of detail.

As a result, when particle of approximately $0.3 \mu\text{m}$ or less is used, the single phase is almost formed densely verifies was possible densely with the X-ray.

[0028]

Next, you explain concerning electrochemistry quality of material which is acquired.

As shown in Figure 6, you appraised $550 \sim 1050^\circ\text{C}$ electrochemistry quality of the material which is acquired with sintering temperature, by producing coin type battery.

It produced coin type battery with protocol below.

polyvinylidene fluoride resin (Below, "PVDF" with you say.) which is an acetylene black, binder which is a positive electrode active material, conductor which is acquired with each sintering temperature 80:10: is mixed with weight ratio of 10, sheet molded article is obtained.

And in disk shape in notch, vacuum 80°C approximately 15 hours drying this molded article with temperature, it acquired positive electrode.

In addition, driving out lithium metal which formed in sheet in the disk shape, it made negative electrode.

EC (ethylene carbonate) with melting LiPF_6 of 1 mole 1: in mixed solvent of 3 (volume ratio) of EMC (ethyl methyl carbonate), it manufactured electrolyte solution, making use of microporous membrane of polyethylene as separator.

coin type battery of 2016 size (Diameter 20 milli, thickness 1.6 milli) was produced with conventional method and, making use of these.

[0029]

With 10 hours ratio suitable constant current value charge-discharge was repeated between $3.0 \sim 4.5\text{V}$ making use of coin type battery which it produces.

In each case, be able to acquire charge-discharge capacity of initial stage 150mAh/g or more, at same time, discharge voltage 4V class are, understood densely.

しかし、焼成温度によって多少の充放電カーブの形状やサイクル寿命において差があることが明らかとなった。

その代表的なものの2つのパターンを図11に示した。

図11の(a)は750℃で焼成した場合で、(b)は1000℃で焼成した場合の充放電特性を示す。

550~750℃の各温度で焼成した材料を用いたコイン型電池はほぼ(a)と同じ挙動で、一方850℃以上で焼成した材料を用いたコイン型電池はほぼ(b)と同じ挙動であった。

(a)の場合は、図に示すように充放電容量は十分に得られるものの、放電カーブの形状がなだらかで平坦性に乏しく、サイクルに伴った容量減少が大きい。

つまり、サイクル寿命が低下することがわかる。

これに対し、(b)の場合は、十分な充放電容量が得られ、放電カーブの形状は平坦であり、さらにサイクルに伴う劣化が少なく良好なサイクル寿命が得られる。

このような違いは、結晶化の発達と密接な関係があると考えられる。

【0030】

図6に各焼成温度に対応するX線回折パターンを示したが、850℃以上で焼成して得たものは鋭いピークを示し、結晶化が進んでいることがわかる。

したがって、平坦な放電カーブの形状を有し、サイクル寿命が良好な電池が望まれる場合は、焼成温度を850℃以上にすべきである。

一般的に、従来までは米国特許第5370948および第5629110号に示されるように、焼成温度は600~900℃が好ましいとされているが、図11に示したように、1000℃の焼成条件でも何ら問題はなく、むしろ高温での焼成の方が好ましい結果となった。

ただし、前述したように、1000℃を超える温度で焼成する場合は若干材料表面の酸素が欠損していることも考えられるので、この酸素元素を材料に戻すために、1000℃焼成後、再度750℃ぐらい温度を落として再焼成をかける方が好ましい。

【0031】

But, there is a difference with sintering temperature in shape and cycle lifetime of some charge-discharge curve, densely it became clear.

2 pattern of representative ones were shown in Figure 11.

As for (a) of Figure 11 750 * with when it calcines, as for (b) 1000 * with charge-discharge quality when it calcines is shown.

550 - 750 * as for coin type battery which uses material which is calcined with each temperature with almost (a) with same behavior, as for coin type battery which uses material which is calcined on one hand with 850 * or higher the almost (b) with it was same behavior.

In case of (a), as shown in figure, charge-discharge capacity although it is acquired to satisfactory, shape of discharge curve being gentle, is lacking in planarity, capacity reduction which accompanies cycle is large. TRANSLATION STALLED

In other words, cycle lifetime it decreases you understand densely.

Vis-a-vis this, in case of (b), satisfactory charge-discharge capacity is acquired, as for the shape of discharge curve with flat, furthermore deterioration which accompanies cycle is acquired little cycle lifetime which is satisfactory.

This kind of difference, is thought that there is advancement and an intimate relation of crystallization.

【0030】

X-ray diffraction pattern which corresponds to each sintering temperature in Figure 6 was shown, but calcining with 850 * or higher, those which it acquires show sharp peak, crystallization is advanced, understands densely.

Therefore, it possesses shape of planar discharge curve, when battery where cycle lifetime is satisfactory is desired, it is good to designate the sintering temperature as 850 * or higher.

As generally, to until recently shown in U.S. Patent 5370948 and 5 th 629 110 numbers, sintering temperature is assumed that 600 - 900 * is desirable, but as shown in Figure 11, 1000 * there was not a what problem even with the sintering condition, it became result whose method of calcining with high temperature is desirable rather.

However, way you mention earlier, when 1000 * it calcines with the temperature which it exceeds, because also what oxygen of material surface has done defect somewhat is thought, in order to reset this oxygen element to material, 1000 * after calcining, for second time 750 * about dropping temperature, person who applies rebaking is desirable.

【0031】

つぎに、この材料の充放電反応に伴う反応メカニズムの解析を目的として、結晶構造変化を測定した。

実験は前述のコイン型電池を作製して行った。

正極活物質材料としては、共沈法で作製し、1000℃で焼成したものを用いた。

充放電の各途中点で充放電を中断し、コイン型電池を分解して材料の結晶構造変化を X 線回折装置を用いて解析した。

コイン型電池を分解して取り出した正極は、導電剤であるアセチレンブラックや結着剤である PVDF も含んでいる。

なお、解析は、測定中の分解や水分の影響を最小限にするために、ポリエチレン製の袋に入れて行った。

図 12 に、X 線回折の結果を示す。

図中に示した「mAh/g」の値はそれぞれの酸化度合いを示している。

したがって、図 12 の下部((a)から(g))に行くにしたがって、材料の電気化学的酸化が進行していることを意味する。

酸化とは、材料から Li イオンが抜けていくことを示し、電池に置き換えると充電が進行していることを意味する。

また、結晶構造は菱面体晶系に属する。

これを六方晶系に変換して、ミラー指数付けを行った後に、六方晶系での格子定数(a,c)を求めた。

a および c は、単位格子の a 軸長および c 軸長である。

図 12 より明らかなように、酸化過程は、結晶系が大きく変化することなく六方晶系の単一相を維持したまま進行していることがわかる。

【0032】

a 軸および c 軸は酸化によって変化する。

この変化の様子を図 13 に示す。

図 13 において○は c 軸、□は a 軸である。

また、a 軸長および c 軸長から計算される単位格子の体積変化を図 14 に示す。

c 軸は酸化に伴って徐々に増加した後、極大値を経て減少する(図 13 中の○)。

Next, crystal structure change was measured with analysis of reaction mechanism which accompanies charge-discharge reaction of this material as objective.

Experiment did producing aforementioned coin type battery.

As anode active material, it produced with coprecipitation method, 1000 ° with it used those which are calcined.

charge-discharge was discontinued with each road midpoint of charge-discharge, the coin type battery was disassembled and crystal structure change of material was analyzed making use of X-ray diffractometer.

Disassembling coin type battery, positive electrode which it removes includes PVDF which is an acetylene black and a binder which are a conductor.

Furthermore, you analyzed, in order to designate influence of disassembly and moisture which are in midst of measuring as the minimum, inserting in sack of polyethylene.

In Figure 12, result of X-ray diffraction is shown.

Value of "mAh/g" which is shown in the diagram has shown respective degree of oxidation being agreeable.

Therefore, it goes to bottom (From (a) (g)) of Figure 12 following, electrochemical oxidation of material is advancing, it means densely.

oxidation, Li ion comes out from material, when it shows densely, replaces to battery charge is advancing, it means densely.

In addition, crystal structure belongs to rhombohedral crystal system.

Converting this to hexagonal system, after doing mirror indexing, its sought lattice constant (a,c) with hexagonal system.

a and c are a axis length and c axis length of the unit cell.

As been clear from Figure 12, oxidation process is advancing while single phase of hexagonal system is maintained without crystal system changing largely, understands densely.

[0032]

a axis and c axis change with oxidation.

Circumstances of this change are shown in Figure 13.

As for 0 as for c axis, □ it is a axis in Figure 13.

In addition, volume change of unit cell which is calculated from a axis length and c axis length is shown in Figure 14.

After increasing gradually attendant upon oxidation, passing by the maximum value, it decreases c axis (In Figure 13 0).

この c 軸の値も、米国特許第 5393622 号に示してあるような値と比較して、大きい。

このことも、ニッケルとマンガンがほぼ 1:1 の原子比で混じり合って固溶体を形成し、新たな機能を発現したことに由来するものと考えられる。

a 軸は酸化に伴って徐々に低下しその後一定値で変化が止まる(図 13 中の口)。

一方、格子体積は、酸化に伴って直線的に減少する(図 14)。

このことは大きな価値がある。

現在、リチウム二次電池を主とする電池系においては、正極に LiCoO_2 を用い、負極にグラファイトを用いている。

正極の LiCoO_2 は酸化に伴ってその格子体積が増加する。

グラファイトも Li イオンを層間に挿入することで膨張する。

したがって、この電池系においては、充電に伴って正極および負極ともに膨張する。

この膨張は電池においては不都合であり、具体的には膨張でセパレータが押しつぶされたり、場合によっては内部短絡の原因になったりする。

また、このような膨張を考慮してあらかじめ充填容量を減らしておくなどの対策が必要な場合もある。

さらに、薄型電池に適用した場合は、電池自身が膨張してしまうことになり、薄型のメリットを消してしまいかねない。

ところが、酸化によって格子体積が減少する活物質を用いることができれば、負極の膨張をある程度吸収することが可能となり、電池全体としての膨張による不都合を解決できることとなる。

したがって、 LiCoO_2 のように充電で膨張する材料とは全く正反対に、充電によって体積が減少する本発明の材料は、グラファイトなどの充電により膨張する材料を負極として用いる場合に特に価値がある。

【0033】

つぎに、この材料の放電電位あるいは放電カーブの形状に関して説明する。

図 15 に LiCoO_2 (a)および LiNiO_2 (b)の放電カーブを示し、図 16 に $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ (c)および

Also value of this c axis, by comparison with kind of value which is shown in U.S. Patent 5393622 number, is large.

This, nickel and manganese to blend almost 1: with atomic ratio of 1, it forms solid solution, it is thought thing which derives in revealing new function.

a axis decreases gradually attendant upon oxidation and after that change stops with constant value, (In Figure 13 *).

On one hand, it decreases lattice volume, to linear attendant upon the oxidation (Figure 14).

As for this there is a large value.

Presently, regarding battery system which makes lithium secondary battery main, graphite is used for negative electrode in positive electrode making use of Li CoO_2 .

As for Li CoO_2 of positive electrode lattice volume increases attendant upon the oxidation.

blistering it does by fact that also graphite Li ion is inserted in interlayer.

Therefore, regarding this battery system, both positive electrode and negative electrode blistering it does attendant upon charge.

With undesirable, separator pushes this blistering concretely with blistering regarding battery and is crushed, when depending, becomes cause of internal short circuit.

In addition, considering this kind of blistering, when or other countermeasure which decreases filled volume beforehand is necessary, it is.

Furthermore, with when it applies to thin form battery, battery itself comes to the point of blistering doing, is not unable to turn off merit of the thin form.

However, if active substance which lattice volume decreases with oxidation can be used, blistering of negative electrode certain extent is absorbed densely to become possible, it means with to be able to solve undesirable with blistering as battery entirety.

Therefore, like Li CoO_2 material which blistering is done material of this invention which volume decreases to exact opposite, completely with charge it uses with graphite or other charge when material which blistering is done as negative electrode, is a especially value with charge.

【0033】

Next, you explain in regard to discharge voltage of this material or shape of discharge curve.

Li CoO_2 (a) and discharge curve of Li NiO_2 (b) is shown in Figure 15, the $\text{Li Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ (c) and discharge curve of Li

LiMnO₂(d)の放電カーブを示す。

本発明の LiNi_{1-x}Mn_xO₂ の放電カーブは LiNiO₂ の放電カーブよりも平坦である。

また、LiMnO₂と比較すると明らかに充放電電圧が異なる。

このことから明らかなように、ニッケルとマンガンをはほぼ同等の比率で固溶させることで、どちらの特徴とも異なる新たな機能が発現していることがわかる。

したがって、従来のように LiNiO₂ の特徴を生かしてこれを改良するために様々な添加元素を探索した研究に対してその目的も成果も大きく異なるのである。

ここで、図 17 に、LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ を用いた場合について、30 サイクルまでの放電カーブを重ねて描いた図を示す。

この場合は、充電を 4.3V としている。

図より明らかなように、サイクルに伴って放電カーブの形状が変化することなく、また、容量の劣化もほとんどないことがわかる。

ニッケルとマンガンの比率が 1:1 からずれてくると、含有量の多い方の元素の特徴が色濃くでるようになるが、約 10%程度 of the gap であれば、このニッケルマンガンの新たな特徴が維持される。

したがって、材料の製造に際してはこの精度範囲内で合成されるべきである。

【0034】

なお、本発明に関する研究は、LiNi_{1-x}Mn_xO₂ を中心に進めてきた。

そして、実質的にニッケルとマンガンが同比率で固溶することで新たな機能を発現することが明らかとなった。

これらの材料にさらに新たな添加元素を添加することによって付加価値が得られることは容易に予測可能である。

例えば、化学式:LiNi_{1-x}Mn_xA₂O₂ で表される材料があげられる。

例えば A にアルミニウム、マグネシウム、カルシウムまたはストロンチウムなどを適量添加することで、得られる材料の熱的な安定性を改善できることが予想される。

また、A に他の遷移金属を添加することでサイクル寿命や分極の改善を図ることができるとも

MnO₂(d) is shown in Figure 16.

discharge curve of Li Ni_{1-x}Mn_xO₂ of this invention is flat in comparison with discharge curve of Li NiO₂.

In addition, when it compares with Li Mn O₂, charge-discharge voltage differs clearly.

As been clear even from now on, by fact that nickel and the manganese solid solution are done with almost equal ratio, new function which differs also both feature has revealed, understands densely.

Therefore, conventional way utilizing feature of Li NiO₂, objective and result differ largely vis-a-vis research which searches the various added element in order to improve this.

When here, Li Ni_{1/2}Mn_{1/2}O₂ is used for Figure 17, being attached, repeating discharge curve to 30 cycle, it shows figure which you draw.

In this case, charge is designated as 4.3 V.

As been clear from figure, without shape of discharge curve changing attendant upon cycle, in addition, for most part there is neither deterioration of capacity, understands densely.

When ratio of nickel and manganese 1: slips from 1, feature of element of one where content is many being color densely, it becomes way, but if it is a gap of approximately 10% extent, new feature of this nickel manganese is maintained.

Therefore, at time of production of material, it is good to be synthesized inside this precision range.

[0034]

Furthermore, research regarding this invention advanced Li Ni_{1-x}Mn_xO₂ in center.

And, substantially nickel and manganese with same ratio reveal new function densely became clear by fact that solid solution it does.

It is estimate possible easily for added value to be acquired by the fact that furthermore new added element is added to these material.

It can increase material which is displayed with for example Chemical Formula: Li Ni_{1-x}Mn_xA₂O₂.

thermal stability of material which is acquired by fact that suitable amount it adds aluminum, magnesium, calcium or strontium etc, can be improved is expected densely in for example A.

In addition, improvement of cycle lifetime and polarization is assured by the fact that other transition metal is added to A it

予想される。

さらに、これらの元素を組み合わせることでそれぞれの効果を同時に改善されることも予想される。

【0035】

以下、本発明の正極を用いたリチウム二次電池を作製する場合に使用可能な他の構成材料に関して述べる。

本発明における正極を作製するために用いる正極合剤中の導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば特に制限はない。

例えば、天然黒鉛(鱗片状黒鉛など)および人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維および金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、銅、ニッケル、アルミニウムおよび銀などの金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、ならびにポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などをあげることができる、これらは、それぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に混合して用いることができる。

これらのなかでも、人造黒鉛、アセチレンブラック、ニッケル粉末が特に好ましい。

導電剤の添加量は、特に限定されないが、1~50重量%が好ましく、特に 1~30 重量%が好ましい。

カーボンやグラファイトでは、2~15 重量%が特に好ましい。

【0036】

本発明における正極合剤中の好ましい結着剤は、分解温度が 300℃以上のポリマーである。

例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エ

is possible densely, also it is expected.

Furthermore, it is expected respective effect with thing combining these element that it is improved simultaneously.

【0035】

Below, when lithium secondary battery which uses positive electrode of this invention is produced, you express in regard to useable other constituent material.

If conductor in positive electrode compound which is used in order to produce positive electrode in this invention is electronically conductive material which does not cause chemical conversion in battery which is formed, there is not especially restriction.

for example natural graphite (flake graphite etc) and artificial graphite or other graphite, acetylene black, Ketjen Black, channel black, furnace black, lamp black, thermal black or other carbon black, carbon fiber and metal fiber or other electrically conductive fiber, the fluorocarbon, copper, nickel, aluminum and silver or other metal powders, it can list zinc oxide, potassium titanate or other electrically conductive whisker, titanium dioxide or other electrically conductive metal oxide, and the polyphenylene derivative or other organic electrically conductive material etc, with respective alone, or mixing to option in the range which does not impair effect of this invention, you can use these.

artificial graphite, acetylene black, nickel powder especially is desirable even among these.

addition quantity of conductor is not limited especially. 1 - 50 weight% are desirable, especially 1 - 30 weight% are desirable.

With carbon and graphite, 2 - 15 weight% especially are desirable.

【0036】

As for binder where inside of positive electrode compound in this invention is desirable, decomposition temperature is polymer of 300 °C or higher.

for example polyethylene, polypropylene, polytetrafluoroethylene (PTFE), polyvinylidene fluoride (PVDF), tetrafluoroethylene-hexafluoro ethylene copolymer, tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer (FEP), tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer (PFA), vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer, vinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene copolymer, ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE resin), poly

チレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体およびフッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体などをあげることができる。

これらは、それぞれ単独で、または本発明の効果を増大しない範囲で任意に混合して用いることができる。

特に、この中で最も好ましいのはポリフッ化ビニリデン(PVDF)およびポリテトラフルオロエチレン(PTFE)である。

【0037】

正極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限はない。

集電体を構成する材料としては、例えばステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、種々の合金および炭素などの他、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させた複合体なども用いることができる。

特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。

これらの材料の表面を酸化しておくこともできる。

また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けてもよい。

形状としては、電池の分野において採用されているものであってよく、例えば箔、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群および不織布などがあげられる。

厚さは、特に限定されないが、1~500 μ m のものが好ましく用いられる。

【0038】

(2)

負極活物質

本発明で用いられる負極材料としては、リチウム、リチウム合金、合金、金属間化合物、炭素、有機化合物、無機化合物、金属錯体および有機高分子化合物など、リチウムイオンを吸蔵・放

chlorotrifluoroethylene (PCTFE), vinylidene fluoride-pentafluoropropylene copolymer, propylene-tetrafluoroethylene copolymer, ethylene-chlorotrifluoroethylene copolymer (ECTFE), it can list vinylidene fluoride-hexafluoropropylene-tetrafluoroethylene copolymer and vinylidene fluoride-perfluoro methylvinyl ether — tetrafluoroethylene copolymer etc.

With respective alone, or mixing to option in range which does not impair effect of this invention, you can use these.

Especially, fact that among these it is most desirable polyvinylidene fluoride (PVDF) and is polytetrafluoroethylene (PTFE).

【0037】

As current collector of positive electrode, if it is a electron conductor which does not cause the chemical conversion in battery which is formed, there is not especially restriction.

for example stainless steel, nickel, aluminum, titanium, various alloy and carbon or other other things, you can use also aluminum and the composite etc which treated carbon, nickel, titanium or silver in surface of the stainless steel as material which forms current collector.

Especially, aluminum or aluminum alloy is desirable.

oxidation also to do surface of these material it is possible.

In addition, it is possible to attach unevenness to current collector surface with surface treatment.

As shape, those which are possible to be something which is adopted in field of battery, for example foil, film, sheet, net, punch are done. You can list lath, porous article, foam, fiber group and non-woven fabrics etc.

thickness is not limited especially. It can use those of 1 - 500 μ m desirably.

【0038】

(2)

negative electrode active material

As negative electrode material which is used with this invention, such as lithium, lithium alloy, alloy, intermetallic compound, carbon, organic compound, inorganic compound, metal complex

出できる化合物であればよい。

これらはそれぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組み合わせて用いることができる。

リチウム合金としては、Li-Al 系合金(米国特許 4,002,492 号など)、Li-Al-Mn 系合金、Li-Al-Mg 系合金、Li-Al-Sn 系合金、Li-Al-In 系合金、Li-Al-Cd 系合金、Li-Al-Te 系合金、Li-Ga 系合金(特開昭 60-257072 号公報)、Li-Cd 系合金、Li-In 系合金、Li-Pb 系合金、Li-Bi 系合金および Li-Mg 系合金などがあげられる。

この場合、リチウムの含有量は 10 重量%以上であることが好ましい。

【0039】

合金、金属間化合物としては遷移金属と珪素の化合物や遷移金属とスズの化合物などがあげられ、特にニッケルと珪素の化合物が好ましい。

炭素質材料としては、コークス、熱分解炭素類、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、黒鉛化メソフェーズ小球体、気相成長炭素、ガラス状炭素類、炭素繊維(ポリアクリロニトリル系、ピッチ系、セルロース系、気相成長炭素系)、不定形炭素および有機物の焼成された炭素などがあげられる。

これらはそれぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組み合わせて用いてもよい。

なかでも、メソフェーズ小球体を黒鉛化したもの、天然黒鉛および人造黒鉛などの黒鉛材料が好ましい。

なお、炭素質材料には、炭素以外にも、O、B、P、N、S、SiC および B₄C などの異種化合物を含んでもよい。

含有量としては 0~10 重量%が好ましい。

【0040】

無機化合物としては、例えばスズ化合物および珪素化合物などがあげられ、無機酸化物としては、例えばチタン酸化物、タングステン酸化物、モリブデン酸化物、ニオブ酸化物、バナジウム酸化物および鉄酸化物などがあげられる。

また、無機カルコゲナイドとしては、例えば硫化鉄、硫化モリブデンおよび硫化チタンなどがあげられる。

intercalation-deintercalation it is possible lithium ion and organic polymer compound, if it should have been a compound which.

With respective alone, or you can use these in range which does not impair effect of this invention combining with option.

As lithium alloy, Li-Al-based alloy (U.S. Patent 4,002,492 number etc), Li-Al-Mn alloy, Li-Al-Mg type alloy, Li-Al-Sn alloy, Li-Al-In alloy, Li-Al-Cd alloy, Li-Al-Te alloy, Li-Ga alloy (Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-257072 disclosure), you can list Li-Cd alloy, Li-In alloy, Li-Pb alloy, Li-Bi alloy and Li-Mg type alloy etc.

In this case, content of lithium is 10 weight % or more, it is desirable densely.

【0039】

You can list compound and transition metal of transition metal and silicon and compound etc of tin as alloy, intermetallic compound, especially nickel and the compound of silicon are desirable.

As carbonaceous material, coke, pyrolyzed carbon, natural graphite, artificial graphite, mesocarbon microbeads, graphitized mesophase small sphere, vapor phase-grown carbon, glassy carbon and carbon fiber (polyacrylonitrile type, pitch type, cellulose type, vapor phase-grown carbon system), you can list the amorphous carbon and carbon etc where organic substance is calcined.

With respective alone, or it is possible to use these in range which does not impair effect of this invention combining with the option.

Even among them, those which mesophase small sphere graphitization are done. natural graphite and artificial graphite or other graphitic material are desirable.

Furthermore, to carbonaceous material, it is possible to include O, B, P, N, S, SiC and the B₄C or other different compound carbon.

0 - 10 weight% are desirable as content.

【0040】

As inorganic compound, you can list for example tin compound and silicon compound, etc for example titanate, tungstate, molybdenum oxide, niobic acid chemical material, you can list vanadium oxide and iron oxide etc as the inorganic oxide.

In addition, you can list for example iron sulfide, molybdenum sulfide and titanium sulfide etc as inorganic chalcogenide.

有機高分子化合物としては、例えばポリチオフェンおよびポリアセチレンなどの高分子化合物があげられ、窒化物としては、例えばコバルト窒化物、銅窒化物、ニッケル窒化物、鉄窒化物およびマンガン窒化物などがあげられる。

これらの負極材料は、組み合わせて用いてもよく、例えば炭素と合金の組合せ、または炭素と無機化合物の組合せなどが考えられる。

本発明で用いられる炭素材料の平均粒径は $0.1\sim60\mu\text{m}$ が好ましい。

より好ましくは $0.5\sim30\mu\text{m}$ である。

比表面積は $1\sim10\text{m}^2/\text{g}$ であるのが好ましい。

また、結晶構造上は、炭素六角平面の間隔 (d_{002}) が $3.35\sim3.40\text{\AA}$ で c 軸方向の結晶子の大きさ (LC) が 100\AA 以上の黒鉛が好ましい。

【0041】

本発明においては、正極活物質に Li が含有されているため、Li を含有しない負極材料 (炭素など) を用いることができる。

また、そのような Li を含有しない負極材に、少量 (負極材料 100 重量部に対し、 $0.01\sim10$ 重量部程度) の Li を含有させておくと、一部の Li が電解質などと反応したりして不活性となっても、上記負極材料に含有させた Li で補充することができるので好ましい。

上記のように、負極材料に Li を含有させるには、例えば、負極材料を圧着した集電体上加熱・溶融したりリチウム金属を塗布して負極材に Li を含浸させたり、あるいは予め電極群中に圧着などによりリチウム金属を貼付し、電解液中で電気化学的に負極材料中に Li をドーピングさせたりすればよい。

負極合剤中の導電剤は、正極合剤中の導電剤と同様に、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば特に制限はない。

また、負極材料に炭素質材料を用いる場合は炭素質材料自体が電子伝導性を有するので導電剤を含有してもしなくてもよい。

【0042】

負極合剤中の結着剤としては、熱可塑性樹脂、

As organic polymer compound, it can increase for example polythiophene and polyacetylene or other polymeric compound, it can list the for example cobalt nitride, copper nitride, nickel nitride, iron nitride and manganese nitride etc as nitride.

Combining, it is possible to use these negative electrode material, combination or the carbon of for example carbon and alloy and combination etc of inorganic compound can think.

average particle diameter of carbon material which is used with this invention $0.1\sim60\mu\text{m}$ is desirable.

It is a more preferably $0.5\sim30\mu\text{m}$.

As for specific surface area it is desirable to be $1\sim10\text{m}^2/\text{g}$.

In addition, on crystal structure, spacing (d_{002}) of carbon hexagonal plane size (LC) of crystallite of c axis direction graphite of 100\AA or greater is desirable with $3.35\sim3.40\text{\AA}$.

【0041】

Regarding to this invention, because Li is contained in positive electrode active material, you can use negative electrode material (carbon etc) which does not contain Li.

In addition, when in negative electrode which does not contain that kind of Li, Li of trace (Vis-a-vis negative electrode material 100 parts by weight, $0.01\sim10$ parts by weight extent) is contained, Li of part reacting with electrolyte, etc becoming inactivity, because it can add with Li which it contains in above-mentioned negative electrode material it is desirable.

As description above, Li is contained in negative electrode material, coating fabric doing lithium metal which it heats & melts on current collector which the for example negative electrode material pressure bonding is done, if it impregnates Li in negative electrode, or beforehand it sticks lithium metal in electrode group with pressure bonding and etc in electrolyte solution doped should have done Li in electrochemically negative electrode material.

If conductor in negative electrode compound in same way as conductor in positive electrode compound, is electronically conductive material which does not cause chemical conversion in battery which is formed, there is not especially restriction.

In addition, when carbonaceous material is used for negative electrode material, because carbonaceous material itself has electronic conductivity, containing conductor, it is not necessary to do.

【0042】

As binder in negative electrode compound, it is good with

熱硬化性樹脂のいずれであってもよいが、好ましい結着剤は、分解温度が 300°C 以上のポリマーである。

例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE 樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体およびフッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体などあげることができる。

より好ましくは、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデンである。

なかでも最も好ましいのは、スチレンブタジエンゴムである。

【0043】

負極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限はない。

集電体を構成する材料としては、例えばステンレス鋼、ニッケル、銅、チタンおよび炭素などの他、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンまたは銀で処理したもの、Al-Cd 合金などが用いられる。

特に、銅または銅合金が好ましい。

これらの材料の表面を酸化してもよい。

また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けてもよい。

形状は、上記正極の場合と同様に、例えば箔、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体および繊維群の成形体などが用いられる。

厚みは、特に限定されないが、1~500 μm のものが好ましく用いられる。

電極合剤には、導電剤や結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン導電剤、圧力増強剤及びそ

whichever of thermoplastic resin, thermosetting resin, butas for desirable binder, decomposition temperature is polymer of 300 °or higher.

for example polyethylene, polypropylene, polytetrafluoroethylene (PTFE), polyvinylidene fluoride (PVDF), styrene butadiene rubber, tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer (FEP), tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer (PFA), vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer, vinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene copolymer, ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE resin), poly chlorotrifluoroethylene (PCTFE), vinylidene fluoride-pentafluoropropylene copolymer, propylene-tetrafluoroethylene copolymer, ethylene-chlorotrifluoroethylene copolymer (ECTFE), vinylidene fluoride-hexafluoropropylene-tetrafluoroethylene copolymer and vinylidene fluoride-perfluoro methyl vinyl ether— tetrafluoroethylene copolymer etc it lifts, it is possible densely.

It is a more preferably, styrene butadiene rubber, polyvinylidene fluoride.

Fact that it is most desirable even among them is styrene butadiene rubber.

【0043】

As current collector of negative electrode, if it is a electron conductor which does not cause the chemical conversion in battery which is formed, there is not especially restriction.

As material which forms current collector, for example stainless steel, nickel, copper, titanium and carbon or other other things, those which in surface of copper and stainless steel were treated with carbon, nickel, titanium or silver. It can use Al-Cd alloy etc.

Especially, copper or copper alloy is desirable.

oxidation it is possible to do surface of these material.

In addition, it is possible to attach unevenness to current collector surface with surface treatment.

As for shape, in same way as case of above-mentioned positive electrode, for example foil, film, sheet, net, punch those which are done. It can use lath, porous article, foam and molded article etc of fiber group.

thickness is not limited especially. It can use those of 1 - 500 μm desirably.

Other than conductor and binder, filler, dispersant, ion conductor, pressure promotor and other various additives

の他の各種添加剤を用いることができる。

フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。

通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。

フィラーの添加量は特に限定されないが、0~30重量%が好ましい。

【0044】

本発明における正極および負極は、正極活物質または負極材料を含む合剤層の他に、集電体と合剤層の密着性、導電性、サイクル特性および充放電効率の改良などの目的で導入する下塗り層や合剤層の機械的保護や化学的保護の目的で導入する保護層などを有してもよい。

この下塗り層や保護層は、結着剤や導電剤粒子、導電性を持たない粒子などを含むことができる。

【0045】

(3)

セパレータ

セパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。

また、80℃以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。

耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレン、ポリエチレンなどの単独又は組み合わせたオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布が用いられる。

セパレータの孔径は、電極シートより脱離した活物質、結着剤および導電剤などが透過しない範囲であることが望ましく、例えば、0.1~1 μm であるのが望ましい。

セパレータの厚みは、一般的には、10~300 μm が好ましく用いられる。

また、空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には30~80%であることが望ましい。

また、ガラスや金属酸化物フィルムなどの難燃材、不燃材を用いればより電池の安全性は向

can be used to electrode compound.

If filler is fiber material which does not cause chemical conversion in battery which is formed, you can use anything.

Usually, it can use polypropylene, polyethylene or other olefin polymer, glass, carbon or other fiber.

addition quantity of filler especially is not limited. 0 - 30 weight% are desirable.

【0044】

positive electrode and negative electrode in this invention, to other than compound layer which includes the positive electrode active material or negative electrode material, may possess mechanical protection of adhesion, electrical conductivity, cycle property of current collector and compound layer and undercoating and compound layer which are introduced with revised or other objective of charge-discharge efficiency and protective layer etc which is introduced with objective of chemical protection.

This undercoating and protective layer include binder and particle etc which does not have conductor particle, electrical conductivity, it is possible densely.

【0045】

(3)

separator

As separator, it can use insulating microporous thin film with large ion permeability, with the predetermined mechanical strength.

In addition, hole plugging is done with 80 ° or higher, function which increases resistance has, it is desirable densely.

organic solvent resistance and polypropylene, polyethylene or other alone or it can use sheet and non-woven fabrics which were made from olefin polymer or glass fiber etc which is combined from the hydrophobicity.

hole diameter of separator is range where active substance, binder or conductor etc which removal are done do not transmit from electrode sheet, it is desirable densely, it is desirable to be a for example 0.1~1 μm .

As for thickness of separator, generally, it can use 10 - 300 μm desirably.

In addition, hole ratio is decided according to permeability and material and film pressure of electron and ion, but it is 30 - 80% generally, it is desirable densely.

In addition, if glass or metal oxide film or other fire retardant, incombustible material is used, from safety of

上する。

[0046]

(4)

非水電解質

本発明における非水電解液は、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。

溶媒組成は非対称形の非環状カーボネート(例えばエチルメチルカーボネート)を含むか、または少なくとも二種以上の残基の異なる非環状エステルを溶媒として含む(例えばジメチルカーボネートとジエチルカーボネートを含む、もしくはジメチルカーボネートとプロピオン酸エチルを含むなど)が、それらの具体例および、それ以外に用いられる溶媒を以下に例示する。

非水溶媒に用いるエステルには、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)およびビニレンカーボネート(VC)などの環状カーボネート、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)およびジプロピルカーボネート(DPC)などの非環状カーボネート、ギ酸メチル(MF)、酢酸メチル(MA)、プロピオン酸メチル(MP)およびプロピオン酸エチル(MA)などの脂肪族カルボン酸エステル、 γ -ブチロラクトン(GBL)などの γ -ラクトンなどがあげられる。

環状エステルとしてはEC、PC、GBLなどが特に好ましく、非環状エステルとしてはDMC、DEC、EMCなどの非環状カーボネートを含むことが好ましい。

また、必要に応じて、脂肪族カルボン酸エステルを含むものも好ましい。

脂肪族カルボン酸エステルは溶媒重量全体の30%以下、より好ましくは20%以下の範囲で含むことが好ましい。

[0047]

また、本発明の電解液の溶媒は上記エステルを80%以上含む以外に、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,2-ジエトキシエタン(DEE)およびエトキシメトキシエタン(EME)などの非環状エーテル、テトラヒドロフランおよび2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテル、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキサラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタ

battery improves.

[0046]

(4)

nonaqueous electrolyte

nonaqueous electrolyte in this invention is formed from lithium salt which is melted in the solvent and solvent.

solvent composition includes acyclic carbonate (for example ethyl methyl carbonate) of asymmetric shape, or (for example dimethyl carbonate and diethyl carbonate are included, or dimethyl carbonate and ethyl propionate such as are included) which includes acyclic ester where residue above at least two kinds differs as solvent, those embodiment and solvent which is used other than that illustrates below.

for example ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), butylene carbonate (BC) and vinylene carbonate (VC) or other cyclic carbonate、 dimethyl carbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC), ethyl methyl carbonate (EMC) and dipropyl carbonate (DPC) or other acyclic carbonate、 methyl formate (MF), methyl acetate (MA), methyl propionate (MPa) and ethyl propionate (MA) or other aliphatic carboxylic acid ester、 γ -butyrolactone you can list to the ester which is used for nonaqueous solvent, (GBL) or other γ -lactone etc.

EC、 PC、 GBL etc especially is desirable as cyclic ester, DMC、 DEC、 EMC or other acyclic carbonate is included as acyclic ester is desirable densely.

In addition, also those which include according to need、 aliphatic carboxylic acid ester are desirable.

aliphatic carboxylic acid ester includes in range of 30% or less、 more preferably 20 % or less of solvent weight entirety、 it is desirable densely.

[0047]

In addition, solvent of electrolyte solution of this invention 80% or more other than including above-mentioned ester, 1 and 2 -dimethoxy ethane (DME), 1 and 2 -diethoxyethane (DEE) and ethoxy methoxy ethane (EME) or other acyclic ether, may include tetrahydrofuran and 2 -methyl tetrahydrofuran or other cyclic ether、 dimethyl sulfoxide、 1, 3- dioxolane、 formamide、 acetamide、 dimethylformamide、 dioxolane、 acetonitrile、 propyl nitrile、 nitromethane、 ethyl monoglyme、 phosphoric acid triester、 trimethoxy methane、 dioxolane derivative、

ン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンスルホン、アニソール、ジメチルスルホキシドおよび N-メチルピロリドンなどの非プロトン性有機溶媒を含んでもよい。

[0048]

これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LLiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ (特開昭 57-74974 号公報)、低級脂肪族カルボン酸リチウム(特開昭 60-41773 号公報)、 LiCl 、 LiBr 、 LiI (特開昭 60-247265 号公報)、クロロボランリチウム(特開昭 61-165957 号公報)、四フェニルホウ酸リチウム(特開昭 61-214376 号公報)、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ などのイミド類をあげることができる。

これらは、使用する電解液などに、それぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組み合わせて使用することができる。

なかでも、特に LiPF_6 を含ませることがより好ましい。

[0049]

本発明において特に好ましい非水電解液は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを少なくとも含み、リチウム塩として LiPF_6 を含む電解液である。

また、GBL を主溶媒として用いる場合には、VC などの添加剤を数%添加し、リチウム塩として LiPF_6 以外の LiBF_4 と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ の混合塩を用いることが好ましい。

これら電解液を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いればよい。

リチウム塩の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、0.2~2mol/リットルが好ましい。

特に、0.5~1.5mol/リットルであるのがより好ましい。

また、上記電解液には、良好な充放電特性を得る目的で、2-メチルフラン、チオフェン(特開昭

sulfolane、methyl sulfolane、1, 3- dimethyl -2- imidazolidinone、3- methyl -2- oxazolidinone、propylene carbonate derivative、tetrahydrofuran derivative、ethyl ether、1, 3- propiosultone、anisole、dimethyl sulfoxide and N- methyl pyrrolidone or other aprotic solvent.

[0048]

for example LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LLiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_{<\text{sub}>2}$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_{<\text{sub}>2}$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ (Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-74974 disclosure), lower fatty carboxylic acid lithium (Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-41773 disclosure), LiCl 、 LiBr 、 LiI (Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-247265 disclosure), the lithium chloroborate (Japan Unexamined Patent Publication Showa 61- 165957 disclosure), tetraphenyl lithium borate (Japan Unexamined Patent Publication Showa 61- 214376 disclosure), $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_{<\text{sub}>2}$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_{<\text{sub}>2}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ or other imides is increased as lithium salt which is melted in these solvent, it is possible densely.

With respective alone, or you can use these, for electrolyte solution etc which is used, in range which does not impair effect of the this invention combining with option.

Especially LiPF_6 is made to include even among them, it is more desirable densely.

[0049]

Regarding to this invention, especially desirable nonaqueous electrolyte, including the ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate at least, is electrolyte solution which includes LiPF_6 as lithium salt.

In addition, when GBL it uses, as main solvent VCor other additive number % is added, LiBF_4 and LiN other than LiPF_6 ($\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2$) $<\text{sub}>2$ the mixed salt is used as lithium salt it is desirable densely.

Quantity which adds these electrolyte solution inside battery is not limited especially. necessary amount it should have used with quantity of positive electrode active material and the negative electrode material and size of battery.

dissolved amount for nonaqueous solvent of lithium salt is not limited especially. 0.2 - 2 mol/liter are desirable.

Especially, it is more desirable to be 0.5 - 1.5 mol/liter.

In addition, with objective which obtains satisfactory charge-discharge quality, 2-methyl furan、thiophene (Japan

61-161673 号公報)、ピロール(特開平 3-59963 号公報)、アニリン(特開昭 60-79677 号公報)、クラウンエーテル、ピリジン、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体および含窒素芳香族複素環化合物(特開平 9-204932 号公報)などの有機添加物を溶解させてもよい。

この電解液は、通常、多孔性ポリマー、ガラスフィルタ、不織布などのセパレータに含浸または充填させて使用される。

【0050】

また、電解液を不燃性にするために、含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。

また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

また、液の他に、つぎのような固体電解質も用いることができる。

固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。

無機固体電解質には、Li の窒化物、ハロゲン化合物、酸素酸塩などがよく知られている。

なかでも、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、硫化リン化合物などが有効である。

有機固体電解質では、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどやこれらの誘導体、混合物、複合体などのポリマー材料が有効である。

また、有機固体電解質に上記非水電解液を含むさせたゲル電解質を用いることもできる。

上記有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどやこ

Unexamined Patent Publication Showa 6 1- 161673 disclosure), pyrrole (Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 59963 disclosure), aniline (Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-79677 disclosure), it is possible to melt the crown ether, pyridine, triethyl phosphite, triethanolamine, cyclic ether, ethylenediamine, n-glyme, hexaphosphoric acid triamide, nitrobenzene derivative and nitrogen-containing aromatic heterocyclic compound (Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-204932 disclosure) or other organic additive to above-mentioned electrolyte solution .

This electrolyte solution is used, usually, in porous polymer, glass filter, non-woven fabrics or other separator impregnating or being filled, or.

【0050】

In addition, in order to designate electrolyte solution as incombustibility, halogen containing solvent, for example carbon tetrachloride, trifluorochloroethylene is made to include in electrolyte solution, it is possible densely.

In addition, carbon dioxide gas is made to include in electrolyte solution because the suitability can be given in high temperature storage it is possible densely.

In addition, you can use also next kind of solid electrolyte for other than liquid.

As solid electrolyte, it is divided into inorganic solid electrolyte and organic solid electrolyte.

nitride, halide, oxyacid salt etc of Li is known well in inorganic solid electrolyte .

Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x) Li}_4\text{SiO}_4$, Li_2SiS_3 , $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$, phosphorus sulfide chemical compound etc is effective even among them.

With organic solid electrolyte, for example polyethylene oxide, polypropylene oxide, poly phosphazene, poly aziridine, polyethylene sulfides, polyvinyl alcohol, polyvinylidene fluoride, poly hexafluoropropylene etc and these derivative, mixture, composite or other polymer material are effective.

In addition, it is possible also to use gel electrolyte which contains the above-mentioned nonaqueous electrolyte in organic solid electrolyte.

As above-mentioned organic solid electrolyte, for example polyethylene oxide, polypropylene oxide, poly phosphazene, poly aziridine, polyethylene sulfides, polyvinyl alcohol, polyvinylidene fluoride, poly hexafluoropropylene etc and these derivative, mixture,

これらの誘導体、混合物、複合体などの高分子マトリックス材料が有効である。

特に、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体やポリフッ化ビニリデンとポリエチレンオキサイドの混合物が好ましい。

【0051】

電池の形状としては、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、扁平型、角型などいずれにも適用できる。

電池の形状がコイン型やボタン型のときは、正極活物質や負極材料の合剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。

そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決定すればよい。

また、電池の形状がシート型、円筒型、角型のとき、正極活物質や負極材料の合剤は、集電体の上に塗布(コート)、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。

塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。

例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、キャストリング法、ディップ法およびスクイズ法などあげることができる。

そのなかでもブレード法、ナイフ法およびエクストルージョン法が好ましい。

塗布は、0.1~100m/分の速度で実施されることが好ましい。

この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。

塗布は、片面ずつ逐時でも両面同時でもよい。

また、塗布層を集電体の両側に設けるのが好ましく、一方の面の塗布層が合剤層を含む複数層から構成されていてもよい。

合剤層は、正極活物質や負極材料のようにリチウムイオンの挿入および放出に関わる物質の他に、結着剤や導電材料などを含む。

composite or other polymer matrix material are effective.

Especially, mixture of copolymer and polyvinylidene fluoride and polyethylene oxide of the vinylidene fluoride and hexafluoropropylene is desirable.

[0051]

As shape of battery, it can apply to in each case such as coin type, button type, sheet form, cylinder, flat type, angular type.

When shape of battery is coin type and button type, compound of positive electrode active material and negative electrode material is used being compressed by shape of the pellet, mainly.

If it should have decided thickness and diameter of pellet with size of battery.

In addition, when shape of battery is sheet form, cylinder, angular type, compound of positive electrode active material and negative electrode material is used, on current collector coating fabric (coating), being dried and being compressed, mainly.

application method can use general method.

for example reverse roll method, direct roll method, blade method, knife method, extrusion method, curtain method, gravure method, bar method, casting method, dip method and squeeze method etc it lifts, it is possible densely.

Even among those blade method, knife method and extrusion method are desirable.

As for coating fabric, is executed with velocity of 0.1 - 100 m/min densely is desirable.

In this case, solution physical properties of compound, adjusting to the drying, surface state of satisfactory paint layer can be acquired by selecting above-mentioned application method.

Coating fabric at a time one surface also may be both surfaces simultaneous in at of 逐.

In addition, it is desirable, to provide paint layer in both sides of the current collector, is possible to be constituted from multiple layers to which paint layer of one surface includes compound layer.

compound layer, like positive electrode active material and negative electrode material includes binder and the electrically conductive material etc in other than substance which relates to insertion and discharge of lithium ion.

合剤層の他に、活物質を含まない保護層、集電体上に設けられる下塗り層、合剤層間に設けられる中間層等を有していてもよい。

これらの活物質を有さない層は、導電性粒子や絶縁性粒子、結着剤を含むのが好ましい。

また、塗布方法は連続でも間欠でもストライプでもよい。

その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、1~2000 μm が特に好ましい。

[0052]

ペレットやシートの乾燥または脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。

特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線および低湿風を、単独あるいは組み合わせて用いることが好ましい。

温度は 80~350℃の範囲が好ましく、特に 100~250℃の範囲が好ましい。

含水量は、電池全体で 2000ppm 以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ 500ppm 以下にすることがサイクル性の点で好ましい。

シートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。

プレス圧は、特に限定されないが、0.2~3t/cm² が好ましい。

カレンダープレス法のプレス速度は、0.1~50m/分が好ましい。

プレス温度は、室温~200℃が好ましい。

負極シートに対する正極シートの幅の比率は、0.9~1.1 が好ましい。

特に、0.95~1.0 が好ましい。

正極活物質と負極材料の含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なるため、限定できないが、容量、サイクル性、安全性の観点で最適な値に設定できる。

It is possible to have possessed intermediate layer etc which is provided between undercoating、compound layer which is provided on protective layer、current collector which does not include active substance in other than compound layer.

As for layer which does not possess these active substance, it is desirable to include electrically conductive particle and insulating property particle、binder.

In addition, application method with continuation and with intermittent and is good with stripe.

thickness、length and width of paint layer are decided by size of the battery, but as for thickness of paint layer of one surface, with state where rear of dry was compressed, 1 - 2000 μm especially are desirable.

[0052]

As drying or dehydration method of pellet and sheet, method which is adopted generally can be utilized.

Especially, alone or combining hot air、vacuum、infrared light、far infrared irradiation、electron beam and dry air, it uses, it is desirable densely.

temperature 80 - 350 ° range is desirable, especially 100 - 250 ° range is desirable.

water content, 2000 ppm or less are desirable with battery entirety, with positive electrode compound、negative electrode compound and electrolyte it designates respectively as 500 ppm or less, are desirable densely in point of cycle property.

press method of sheet can use method which is adopted generally, but especially metal mold pressing method and calendaring press method are desirable.

pressing speed is not limited especially. 0.2 - 3 t/cm² are desirable.

As for press speed of calendaring press method, 0.1 - 50 m/min are desirable.

As for press temperature, room temperature~200 ° is desirable.

As for ratio of width of positive electrode sheet for negative electrode, 0.9 - 1.1 is desirable.

Especially, 0.95 - 1.0 is desirable.

Because it differs depending upon compound kind and compound formulation, it cannot limit content ratio of positive electrode active material and negative electrode material. It can set to optimum value with viewpoint of capacity、cycle property、safety.

なお、本発明における電極の巻回体は、必ずしも真円筒形である必要はなく、その断面が楕円である長円筒形や長方形等の角柱状の形状であっても構わない。

【0053】

【実施例】

以下に、実施例に代表させて本発明を説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

《実施例 1 および比較例 1》図 18 に、本実施例において作製した円筒型電池の概略縦断面図を示す。

正極板および負極板がセパレータを介して複数回渦巻状に巻回された極板群 14 が電池ケース 11 内に収納されている。

そして、正極板からは正極リード 15 が引き出されて封口板 12 に接続され、負極板からは負極リード 16 が引き出されて電池ケース 11 の底部に接続されている。

電池ケースやリード板は、耐有機電解液性の電子伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。

例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属またはそれらの合金が用いられる。

特に、電池ケースはステンレス鋼板、Al-Mn 合金板を加工したもの、正極リードはアルミニウム、負極リードはニッケルが最も好ましい。

また、電池ケースには、軽量化を図るため各種エンジニアリングプラスチックスおよびこれと金属の併用したものを用いることも可能である。

【0054】

極板群 14 の上下部にはそれぞれ絶縁リング 17 が設けられている。

そして、電解液を注入し、封口板を用いて電池ケースを密封する。

このとき、安全弁を封口板に設けることができる。

安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけてもよい。

例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC 素子などが用いられる。

Furthermore, coil of electrode in this invention always does not have necessity to be a true circle cartridge, it does not care even with oval cartridge and shape of rectangle or other prism where cross section is the ellipse.

[0053]

[Working Example(s)]

Below, representing in Working Example, you explain this invention, but this invention is not something which is limited in only these.

In [Working Example 1 and Comparative Example 1] Figure 18, outline longitudinal cross-sectional view of cylindrical battery which is produced in this working example is shown.

positive electrode plate and negative electrode through separator, in multiple times spiral electrode set 14 which winding is done is stored up inside battery case 11.

And, positive electrode lead 15 being pulled out from positive electrode plate, it is connected by the sealing plate 12, negative electrode lead 16 is pulled out from negative electrode plate and is connected to the bottom part of battery case 11.

battery case and lead plate can use metal or alloy which has electronic conductivity of the resistance to organic electrolyte solution.

for example iron, nickel, titanium, chromium, molybdenum, copper, aluminum or other metal or it can use those alloy.

Especially, battery case those which process stainless steel sheet, Al-Mn alloy sheet. As for positive electrode lead as for aluminum, negative electrode lead nickel is most desirable.

In addition, in order to assure weight reduction, various engineering plastics and this and also it is possible in battery case to use those which metal jointly uses.

[0054]

insulating ring 17 is provided respectively in top and bottom parts of electrode set 14.

And, electrolyte solution is filled, battery case is sealed up making use of the sealing plate.

This time, safety valve is provided in sealing plate, it is possible densely.

Other than safety valve, it is possible to provide various safety element which is known from until recently.

As for example overcurrent prevention element, it can use fuse, bimetal, PTC element etc.

また、安全弁のほかに電池ケースの内圧上昇の対策として、電池ケースに切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法、封口板亀裂方法またはリード板との切断方法を利用することができる。

また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは、独立に接続させてもよい。

【0055】

また、過充電対策として、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を具備することができる。

このとき、内圧を上げる化合物を合剤の中あるいは電解質の中に含ませることができる。

内圧を上げる化合物としては Li_2CO_3 、 LiHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 CaCO_3 および MgCO_3 などの炭酸塩などがあげられる。

キャップ、電池ケース、シート、リード板の溶接法は、公知の方法(例、直流もしくは交流の電気溶接、レーザー溶接または超音波溶接など)を用いることができる。

また、封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

正極板は、以下のように作製した。

本発明の正極活物質粉末 85 重量部に対し、導電剤の炭素粉末 10 重量部と結着剤のポリブチレンニリデン樹脂 5 重量部を混合する。

これらを脱水 N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを得、アルミニウム箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥・圧延した後、所定の大きさに切断する。

【0056】

負極板は、炭素質材料を主材料とし、これとスチレンブタジエンゴム系結着剤とを重量比で 100:5 の割合で混合したものを銅箔の両面に塗着、乾燥、圧延した後所定の大きさに切断したものである。

セパレータはポリエチレン製の微多孔フィルムである。

また、有機電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比 1:1 の混合溶媒に、 LiPF_6 を 1.5 モル/リットル溶解したもの

In addition, to other than safety valve method of inserting cut in battery case as countermeasure of internal pressure rise of battery case, cutting method of gasket crack method, sealing plate crack method or lead plate can be utilized.

In addition, it possesses protective circuit which installs overcharging and the overdischarge countermeasure in charger, or, is possible to connect to independence.

[0055]

In addition, system which blocks current as overcharging countermeasure, with rise of battery internal voltage can be possessed.

This time, compound which increases internal pressure is made to include in compound or in electrolyte, it is possible densely.

You can list Li_2CO_3 , LiHCO_3 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , CaCO_3 and MgCO_3 or other carbonate etc as compound which increases internal pressure.

welding method of cap, battery case, sheet, lead plate can use known method (Example, direct current or electric welding, laser welding or ultrasonic welding etc of alternating current).

In addition, sealer for sealing the mouth can use compound and mixture which from the asphalt or other until recently are known.

Like below it produced positive electrode plate.

Vis-a-vis positive electrode active material powder 85 parts by weight of this invention, carbon powder 10 parts by weight of the conductor and polyvinylidene fluoride resin 5 parts by weight of binder are mixed.

Dispersing these to dehydration N-methyl pyrrolidinon, you obtain slurry, coating fabric you do on positive electrode collector which consists of aluminum foil drying *rolling after doing, you cut off in predetermined size.

[0056]

negative electrode plate designates carbonaceous material as primary material, this and styrene butadiene rubber binder with weight ratio 100: those which are mixed at ratio of 5 coating, drying and rolling after doing, it is something which is cut off in the predetermined size in both surfaces of copper foil.

separator is microporous film of polyethylene.

In addition, those which LiPF_6 1.5 mole/liter are melted were used for mixed solvent of volume ratio 1:1 of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate, in organic electrolyte

を使用した。

作製した円筒型電池は直径 18mm、高さ 650mm である。

なお、比較のために正極活物質として LiCO_2 を用いて同様の方法で円筒電池を作製した。

表 2 にこれらの電池の電気特性を比較した結果を示した。

【0057】

これらの電池を 100mA の定電流で、まず 4.2V になるまで充電した後、100mA の定電流で 2.0V になるまで放電する充放電を行った。

この充放電を数サイクル繰り返し、ほぼ電池容量が一定になったところで容量を確認した。

容量の確認の条件は以下のとおりである。

まず充電は、4.2V の定電圧充電で最大電流は 1A とした。

充電の終了は電流値が 50mA に達したときとした。

放電は 300mA の定電流放電で 2.5V まで放電した。

このとき得られた放電容量を、電池の放電容量とした。

充放電の雰囲気は 25°C で行った。

また、ハイレート放電比率は電池容量を 1C としたときに 5 時間率放電の電流値(0.2C)と 0.5 時間率放電の電流値(2C)でそれぞれの放電容量を測定し、0、2C/2C の容量比率で表したものである。

低温放電比率は 1C 電流で 20°C で放電した場合と -10°C で放電した場合の放電容量比率 (-10°C/20°C) で示した。

また、サイクル寿命は 100 サイクル時点での初期容量に対する容量比率を示した。

【0058】

【表 2】

solution .

cylindrical battery which it produces is diameter 18 mm、height 650 mm.

Furthermore, for comparing cylindrical pipe battery was produced with similar method making use of Li CO_2 as positive electrode active material.

Result of comparing electrical property of these battery to Table 2 was shown.

[0057]

Until these battery with constant current of 100 mA, first it becomes 4.2 V, after charging, until with constant current of 100 mA it becomes 2.0 V, charge-discharge which discharges was done.

several cycles it repeated this charge-discharge, being at point where almost the battery capacity becomes fixed, it verified capacity.

condition of verification of capacity is as follows.

First as for charge, as for maximum electric current it made 1 A with constant voltage charging of 4.2 V.

End of charge did when current reaches to 50 mA.

Discharge with constant current discharge of 300 mA discharged to 2.5 V.

discharge capacity which this time is acquired, was designated as discharge capacity of battery.

25 * with it did atmosphere of charge-discharge.

In addition, it is something where rapid discharge ratio when designating the battery capacity as 1 C, current of 5 hours ratio discharge (0.2 C) with measures respective discharge capacity with current (2 C) of 0.5 hours ratio discharge, displays with volume ratio of 0 and 2 C/2C.

With 1 C current 20 * with when it discharges - 10 * with it showed the low temperature discharge ratio with discharge capacity ratio (- 10 & 20 *) when it discharges.

In addition, cycle lifetime showed volume ratio for initial capacity with 100 cycle time point.

[0058]

[Table 2]

		容量 (mAh)	ハイレート 放電比率(%)	低温放電 比率(%)	サイクル 寿命
実施例 1	$\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$	1580	95	70	90
比較例 1	LiCoO_2	1500	92	50	85

【0059】

表 2 の結果より、試験したすべての項目で、本発明の電池が優れている。

したがって、本発明の材料を正極活物質としてリチウム二次電池に適用することで従来主流である LiCoO_2 よりも優れた電池を提供することができる。

【0060】

《実施例 2 および比較例 2》上述のように、本発明の正極材料は電池の膨張を抑える効果を奏する。

このことを確認するために薄型の電池を作製し、充放電に伴う電池の厚み変化や、サイクルに伴う電池の厚み増加率などを測定した。

正極板および負極板は実施例 1 に示した方法と同様な方法で作製した。

ただし、使用した結着剤に電解液をゲル化することが可能なフッ化ビニリデン(PVDF)と六フッ化プロピレン(HFP)の共重合体を通常の結着剤に加えて使用した。

セパレータにもこの電解液をゲル化可能な PVDF・HFP をポリエチレンの微多孔膜に塗布したものをを用いた。

このようにして作製した正負極板をセパレータを介して捲回し、角形電池用に扁平状に成形し極板群とした。

このとき加温した後極板群に圧力を加えることで極板群とセパレータが PVDF・HFP ポリマーを介して接合するので、このような工程を加えてもよい。

この極板群をアルミのラミネートバッグに挿入する。

このバッグはアルミニウム箔に樹脂のフィルムが張り合わせてあるもので、熱と圧力をかけることで樹脂が溶融し融着する事ができる。

【0061】

【0059】

From result of Table 2, in all item which are tested, battery of this invention is superior.

Therefore, with material of this invention as positive electrode active material, in comparison with LiCoO_2 which is a mainstream until recently by fact that it applies to lithium secondary battery which is superior can be offered.

【0060】

[Working Example 2 and Comparative Example 2] above-mentioned way, anode material of this invention has effect which holds down blistering of battery.

battery of thin form was produced in order to verify this, thickness variation of battery which accompanies charge-discharge and thickness rate of increase etc of the battery which accompanies cycle were measured.

It produced positive electrode plate and negative electrode with method and same method which are shown in Working Example 1.

However, electrolyte solution gelation is done in binder which is used densely you used possible vinylidene fluoride (PVDF) with copolymer of hexafluoropropylene (HFP) in addition to conventional binder.

This electrolyte solution gelation possible PVDF * HFP those which coating fabric are done were used for microporous membrane of polyethylene even in separator.

positive/negative electrode board which it produces in this way through separator, winding, in one for square battery it formed in flat and made the electrode set.

After this time heating, electrode set and separator through PVDF * HFP polymer by fact that pressure is added to electrode set because it connects, including this kind of step it is good.

This electrode set is inserted in laminating bag of aluminum.

Being something where film of resin is pasted together in the aluminum foil, resin melts this bag by fact that you apply heat and pressure and melt adhesion it is possible to do.

【0061】

この後に、電解液を注液し、真空中で液を含浸させた後真空のままラミネートバッグを熱溶着することで電池を封口した。

電解液に関しても実施例 1 と同様のものを使用した。

封口後、加温することで電解液がポリマー中に膨潤されゲル化する。

ゲル化の条件は 80℃~90℃で、1~3 時間である。

また、初充電でガス発生が多い場合には、このガスを系外に取り除く工程を入れる。

アルミのラミネートバッグを多少大きくしておいて、底を開封し初充電で発生するガスを抜いた後再封口する。

このようにして作製した電池の電気化学特性は実施例と同様の方法で評価した。

容量は、これらの電池を 50mA の定電流で、まず 4.2V になるまで充電した後、50mA の定電流で 2.0V になるまで放電する充放電を行った。

この充放電を数サイクル繰り返しほぼ電池容量が一定になったところで容量を確認した。

容量の確認の条件は以下のとおりである。

【0062】

まず充電は、4.2V の定電圧充電で最大電流は 500mA とした。

充電の終了は電流値が 20mA に達したときとした。

放電は 100mA の定電流放電で 2.5V まで放電した。

このとき得られた放電容量を、電池の放電容量とした。

充放電の雰囲気は 25℃で行った。

電池厚みは電池の中央部をノギスで測定し、充電状態での厚みと、放電状態での厚みの差を示した。

また、サイクルに伴う厚み変化も同様に 100 サイクル後の充電状態の厚みと初期充電状態の厚みとの差を示した。

After this, electrolyte solution pouring liquid was done, with vacuum liquid after impregnating while it was a vacuum battery was sealed by the fact that thermal weld it does laminating bag.

Those which are similar to Working Example 1 in regard to electrolyte solution were used.

After sealing, by fact that it heats electrolyte solution swelling is done in polymer and gelation does.

condition of gelation 80 ° - 90 ° with, is 1 - 3 hours.

In addition, when gas generation is many with initial charging, step which removes this gas to outside the system is inserted.

Enlarging laminating bag of aluminum some, unsealing it does bottom and after pulling out gas which occurs with the initial charging it re-seals.

You appraised electrochemistry quality of battery which it produces in this way with method which is similar to Working Example.

capacity, until these battery with constant current of 50 mA, first it becomes 4.2 V, after charging, until with constant current of 50 mA it becomes 2.0 V, did charge-discharge which discharges.

several cycles it repeated this charge-discharge and being at point where almost battery capacity becomes fixed, it verified capacity.

condition of verification of capacity is as follows.

[0062]

First as for charge, as for maximum electric current it made 500 mA with constant voltage charging of 4.2 V.

End of charge did when current reaches to 20 mA.

Discharge with constant current discharge of 100 mA discharged to 2.5 V.

discharge capacity which this time is acquired, was designated as discharge capacity of battery.

25 ° with it did atmosphere of charge-discharge.

battery thickness measured center of battery with calipers, showed the thickness with charged state and difference of thickness with discharged state.

In addition, thickness variation which accompanies cycle difference of the thickness of charged state of 100 cycle later and thickness of initial charging state was shown in same way.

比較のために LiCoO_2 を正極活物質として使用した薄型電池の場合も示した。

実験の結果を表 3 に示す。

【0063】

【表 3】

		容量 (mAh)	充放電に伴う 厚み変化 (mm)	サイクル後の 厚み変化 (mm)
実施例 2	$\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$	850	0.04	0.08
比較例 2	LiCoO_2	820	0.15	0.4

【0064】

表 3 より明らかに本実施例の正極を用いることで電池厚みの変化を抑制することができる。

【0065】

《実施例 3: 分極の低減》 LiNiO_2 や LiMnO_2 は電子伝導性がそれほど良好であるとはいえない。

これにより、放電末期に大きな分極を起こし、ハイレート放電時などには特に容量が減少することになる。

ニッケル元素とマンガン元素は互いに異なった電子構造をもつ。

ところが、これらを原子レベルで固溶すると近接した異種元素の電子構造と相互作用を起こす。

ニッケルとマンガンの組み合わせでは、特にこの現象が材料の電子伝導性を向上させるように作用し、金属と同様の電導性を付与できる。

これは、DV- α 法などの計算化学によっても明らかにできると考えられる。

このことからわかるように、重要なのは原子レベルでの固溶体を形成すること、かつ、隣接する原子が異種原子であることである。

換言すると 1:1 の比率で固溶されることが隣接する元素が異種元素である確率が最も高いことになる。

このことが、ニッケルとマンガンを 1:1 で混合することのメリットである。

実施例として、 $x=0.3\sim 0.7$ までの間でこの分極現象を確認するために、表 4 に示したハイレート放

In case of thin form battery which uses LiCoO_2 for comparing as positive electrode active material it showed.

Result of experiment is shown in Table 3.

[0063]

[Table 3]

[0064]

Table 3 compared to change of battery thickness can be controlled by fact that positive electrode of this working example is used clearly.

[0065]

[Decrease of Working Example 3: polarization] LiNiO_2 and LiMnO_2 satisfactory are with cannot call electronic conductivity that much.

Because of this, polarization which is large to discharge end stage happens, at the time etc of rapid discharge means that especially capacity decreases.

nickel element and manganese element have electron structure which differs mutually.

However, when solid solution it does these with atomic level, electron structure and interaction of different type element which proximity is done are caused.

With combination of nickel and manganese, in order especially this phenomena electronic conductivity of material to improve, it can operate, it can grant electrical conductivity which is similar to metal.

This, is thought that even with DV- α method or other calculation chemistry it can make clear.

As understood even from now on, being important forms solid solution with atomic level, at same time, it means that atom which is adjacent is different atom.

When you rephrase, probability where element which 1: solid solution is done with ratio of 1 and is adjacent densely is different type element means highest especially.

This, is merit of thing which 1: mixes nickel and manganese at 1.

As Working Example, in order to verify this polarization phenomena between to $x=0.3\sim 0.7$, it measured with battery

電率測定と同様の試験を図 18 に示す電池で測定した。

【0066】

【表 4】

x	ハイレート放電率% (2 C / 0.2 C, 20℃)
0.3	71
0.4	92
0.5	95
0.6	91
0.7	65

【0067】

表 4 より、x の値が 0.5 からずれるとハイレート放電率が低下することがわかる。

また、その割合は 10%程度までが低下を許容できる限度であり、これを超えると急激に低下する。

さらに、ニッケルとマンガンを混合することによって放電電位も 100mV 程度上昇する。

LiNiO₂ の場合は 4V で LiMnO₂ の場合は 3V である。

通常これから予測するとニッケルマンガンの場合は 1:1 で混合されているので 3.5V であってもよいと思われる。

しかし、1:1 で固溶させた場合は LiNiO₂ の放電電位よりさらに 100mV ほど高い電位を示す。

このことも、ニッケルとマンガンの原子同士が密に相互作用をしている証拠と考えられる。

この電位も x=0.5 の時が最も高く、これからずれることで低下することがわかった。

【0068】

《実施例 4: 材料の安定性》LiNiO₂ は充電して Li が抜けると非常に不安定になり、比較的低温で酸素を離して NiO に還元される。

このことは、電池の正極活物質として使用する場合は致命的で、発生する酸素が要因で電池の熱暴走、つまり、発火や破裂に導かれることが予想される。

これも、マンガンをも 1:1 の比率で固溶させることで改善できる。

which shows test which is similar to the rapid discharge ratio measurement which is shown in Table 4 in Figure 18.

[0066]

[Table 4]

[0067]

When Table 4 compared to, value of x slips from 0.5, rapid discharge ratio it decreases you understand densely.

In addition, ratio decreases when with limit where can allowdecrease to 10% extent, it exceeds this suddenly.

Furthermore, also discharge voltage 100 mV extent rises by fact that nickel and manganese are mixed.

In case of Li NiO₂ with 4 V in case of Li Mn O₂ they are 3 V.

Usually when it estimates from now on, in case of nickel manganese because 1:1 it is mixed at 1, it is thought that it is good with as much as 3.5 V.

But, when 1: solid solution it does at 1, electric potential whichfurthermore about 100 mV is higher than discharge voltage of Li NiO₂ is shown.

This, it is thought evidence where atom of nickel and the manganese has done interaction densely.

Decreases understood densely by fact that this electric potentialat time of x=0.5 it is highest, slips from now on.

[0068]

[stability of Working Example 4: material] Li NiO₂ charging, when Li comes out, becomes very the unstable, separates oxygen with relatively low temperature and is reduced to NiO.

This is plugged, when you use, as positive electrode active material of battery with the fatal, oxygen which occurs being factor, thermal runaway、 of battery is led to ignition and rupture it is expected densely.

This, manganese 1: with ratio of 1 can be improved by factthat solid solution it does.

実施例 3 で使用した電池を充電した。

その後、電池を分解して正極合剤を取り出した。

この材料をそのまま DSC(示差走査熱量計)測定にかけた。

このとき得られる最も低い温度で観測される発熱ピークを表 5 に示す。

【0069】

【表 5】

x	DSC 測定 of 1st ピーク温度 (°C)
0.3	180
0.4	220
0.5	228
0.6	222
0.7	190

【0070】

表 5 から、 $x=0.5$ の時が最も温度が高いことがわかる。

これは、 $x=0.5$ のときが材料として最も熱的に安定であることを示している。

また、 $x=0.5$ からのずれは、10%が許容の限度であり、これを超えると急激に熱的に不安定になることがわかる。

なお、実施例では正極の性能を評価するために負極の活物質として炭素質を用いたが、これに限定されるものではなく、合金やリチウム金属、その他比較的電位の低い酸化物、窒化物なども採用できる。

また、電解液に関しても実施例では、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比 1:1 の混合溶媒に、 LiPF_6 を 1.5 モル/リットル溶解したものを使用した。これに限定されるものではなく、有機あるいは無機の固体電解質なども採用できる。

【0071】

【発明の効果】

本発明によれば、安価なニッケルマンガン複合酸化物を正極活物質として有効に利用でき、高容量で充放電効率の良好な非水電解質電池を提供することができる。

battery which is used with Working Example 3 was charged.

After that, disassembling battery, it removed positive electrode compound.

This material was bet on DSC (differential scanning calorimeter) measurement that way.

This time is acquired exothermic peak which is observed with lowest temperature is shown in Table 5.

【0069】

[Table 5]

【0070】

From Table 5, at time of $x=0.5$ temperature it is highest, understands densely.

This at time of $x=0.5$ most is stability in thermal as the material, it has shown densely.

In addition, gap from $x=0.5$, when 10% with limit of allowance, exceeds this, in thermal becomes suddenly unstable, understands densely.

Furthermore, with Working Example carbonaceous was used in order to appraise performance of positive electrode as active substance of negative electrode, but it is not something which is limited in this, you can adopt also alloy and lithium metal, in addition oxide, nitride etc whose electric potential is low relatively.

In addition, with Working Example, those which LiPF_6 1.5 mole/liter are melted were used for mixed solvent of volume ratio 1:1 of ethylene carbonate and the ethyl methyl carbonate, in regard to electrolyte solution, but it is not something which is limited in this, you can adopt also solid electrolyte etc of organic or the inorganic.

【0071】

[Effects of the Invention]

Be able to utilize effectively according to this invention, with inexpensive nickel manganese composite oxide as positive electrode active material, satisfactory nonaqueous electrolyte battery of charge-discharge efficiency can be offered with high capacity.

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明において共沈法により正極活物質を製造するために用いる実験設備の概略図である。

【図2】

本発明において作製した正極活物質粒子の表面の SEM(走査式電子顕微鏡)写真である。

【図3】

本発明において作製した正極活物質粒子の断面の SEM 写真である。

【図4】

本発明において共沈法により正極活物質を製造するために用いる別の実験設備の概略図である。

【図5】

本発明において作製した正極活物質粒子の SEM 写真である。

【図6】

各温度で焼成したときに得られたリチウム含有ニッケルマンガン酸化物の X 線回折像である。

【図7】

本発明において作製したリチウム含有ニッケルマンガン酸化物の粒子形状を示す SEM 写真である。

【図8】

本発明において作製したリチウム含有ニッケルマンガン酸化物の粒子形状を示す SEM 写真である。

【図9】

乾式混合焼成法または共沈法で製造した材料の X 線回折ピークを示す図である。

【図10】

乾式混合焼成法または共沈法で製造した材料の X 線回折ピークを示す図である。

【図11】

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

Regarding to this invention, it is a conceptual diagram of experimental facility which it uses in order to produce positive electrode active material with coprecipitation method .

[Figure 2]

Regarding to this invention, it is a SEM (scan type electron microscope) photograph of surface of the positive electrode active material particle which it produces.

[Figure 3]

Regarding to this invention, it is a SEM photograph of cross section of positive electrode active material particle which it produces.

[Figure 4]

Regarding to this invention, it is a conceptual diagram of another experimental facility which it uses in order to produce positive electrode active material with coprecipitation method .

[Figure 5]

Regarding to this invention, it is a SEM photograph of positive electrode active material particle which it produces.

[Figure 6]

When calcining with each temperature, it is a x-ray diffraction image of lithium containing nickel manganese oxide which is acquired.

[Figure 7]

Regarding to this invention, it is a SEM photograph which shows particle form of the lithium containing nickel manganese oxide which it produces.

[Figure 8]

Regarding to this invention, it is a SEM photograph which shows particle form of the lithium containing nickel manganese oxide which it produces.

[Figure 9]

It is a figure which shows X-ray diffraction peak of material which is produced with dry mixing sintering method or coprecipitation method.

[Figure 10]

It is a figure which shows X-ray diffraction peak of material which is produced with dry mixing sintering method or coprecipitation method.

[Figure 11]

正極活物質の焼成温度によって変化するコイン型電池の充放電カーブを示す図である。

【図12】

正極活物質の X 線回折の結果を示す図である。

【図13】

正極活物質の格子定数の変化を示す図である。

【図14】

正極活物質の a 軸長および c 軸長から計算される単位格子の体積変化を示す図である。

【図15】

LiCoO₂(a)および LiNiO₂(b)の放電カーブを示す図である。

【図16】

LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂(c)および LiMnO₂(d)の放電カーブを示す図である。

【図17】

LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ の放電カーブを示す図である。

【図18】

本実施例において作製した円筒型電池の概略縦断面図である。

【符号の説明】

1

反応槽

11

電池ケース

12

封口板

13

絶縁パッキング

14

極板群

15

正極リード

16

It is a figure which shows charge-discharge curve of coin type battery which changes with sintering temperature of positive electrode active material.

[Figure 12]

It is a figure which shows result of X-ray diffraction of positive electrode active material.

[Figure 13]

It is a figure which shows change of lattice constant of positive electrode active material.

[Figure 14]

It is a figure which shows volume change of unit cell which is calculated from a axis length and c axis length of positive electrode active material.

[Figure 15]

Li CoO₂ (a) and it is a figure which shows discharge curve of Li NiO₂ (b).

[Figure 16]

Li Ni_{1/2}Mn_{1/2}O₂ (c) and it is a figure which shows discharge curve of Li Mn O₂ (d).

[Figure 17]

It is a figure which shows discharge curve of Li Ni_{1/2}Mn_{1/2}O₂.

[Figure 18]

It is an outline longitudinal cross-sectional view of cylindrical battery which is produced in this working example.

[Explanation of Symbols in Drawings]

1

reactor

11

battery case

12

sealing plate

13

insulating packing

14

electrode set

15

positive electrode lead

16

負極リード

negative electrode lead

17

17

絶縁リング

insulating ring

2

2

チューブ

tube

3

3

攪拌棒

stirring rod

4

4

ポンプ

pump

5

5

供給口

supply port

6

6

反応層

reaction layer

7

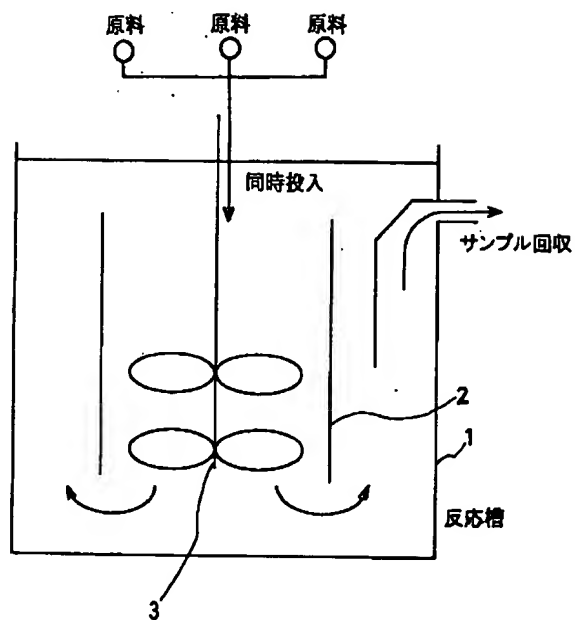
7

捕集部

collecting part

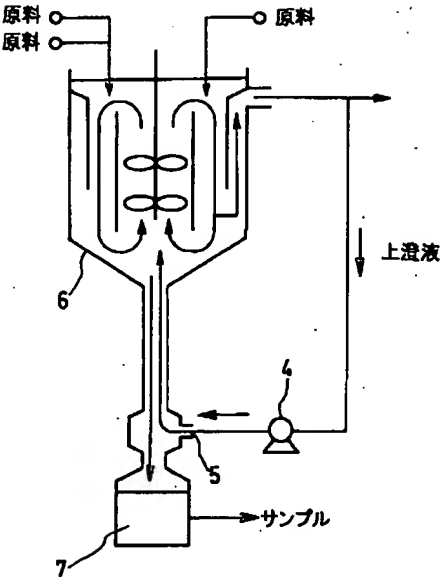
【図1】

[Figure 1]



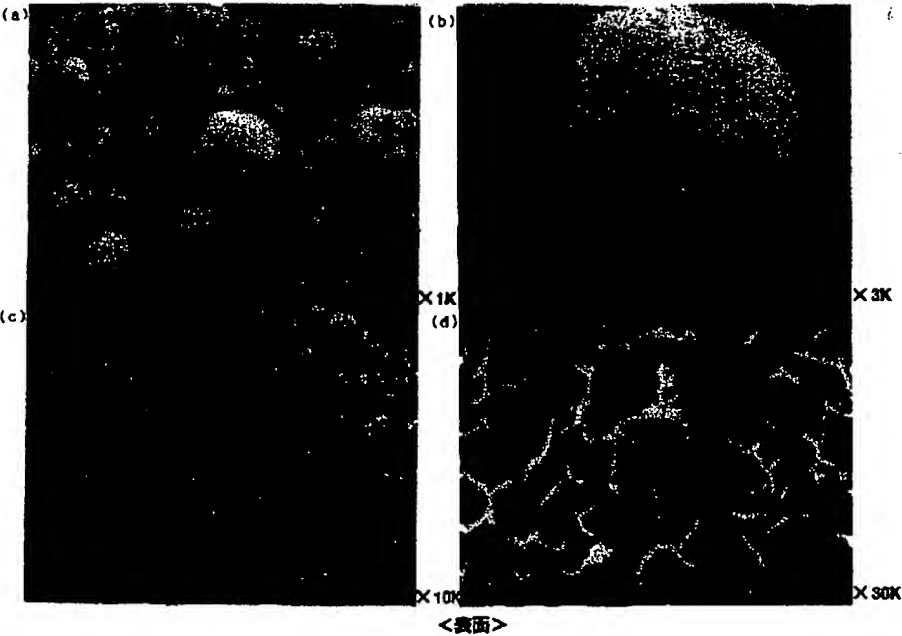
【図4】

[Figure 4]



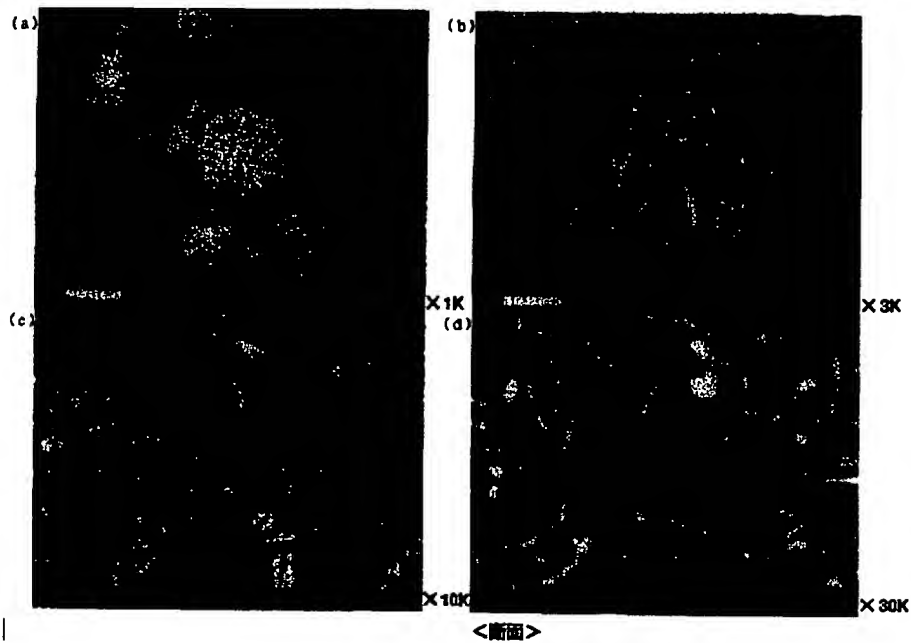
【図2】

[Figure 2]



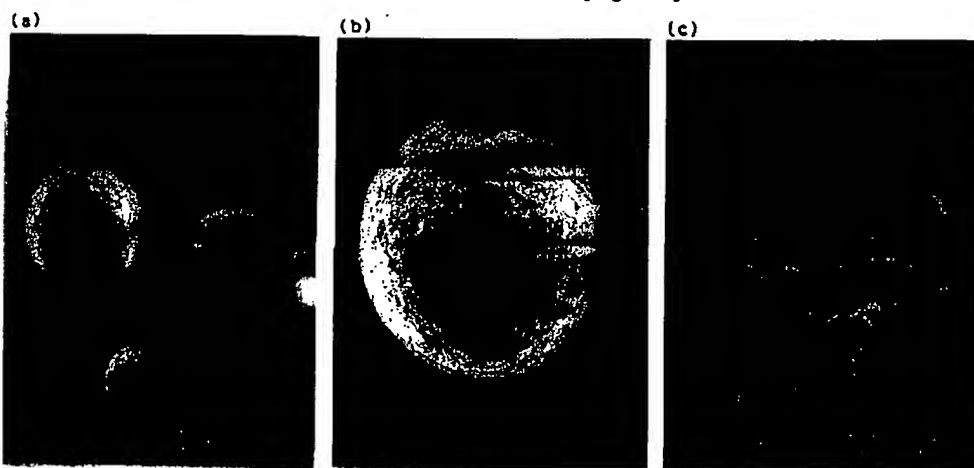
【図3】

[Figure 3]



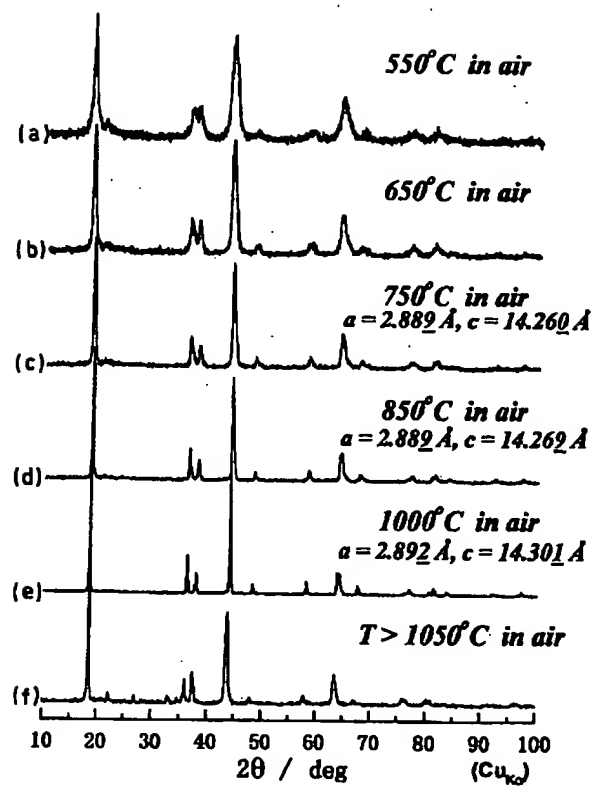
【図5】

[Figure 5]



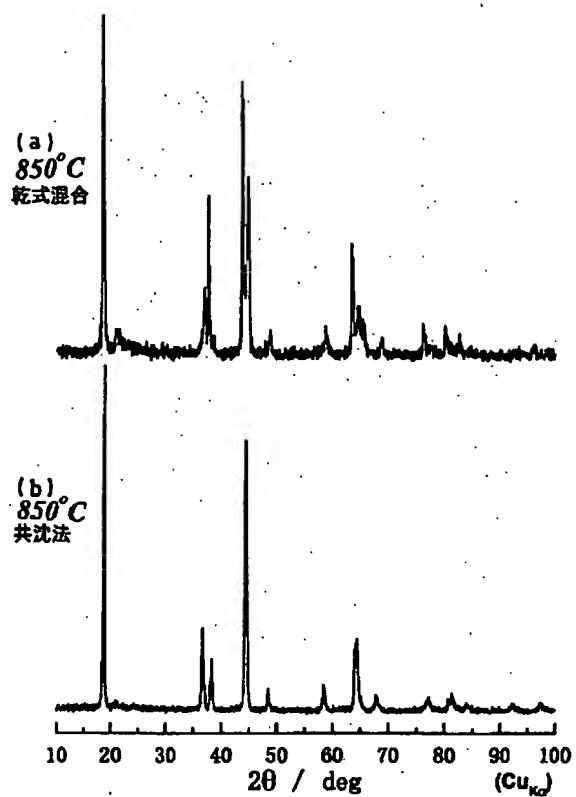
【図6】

[Figure 6]



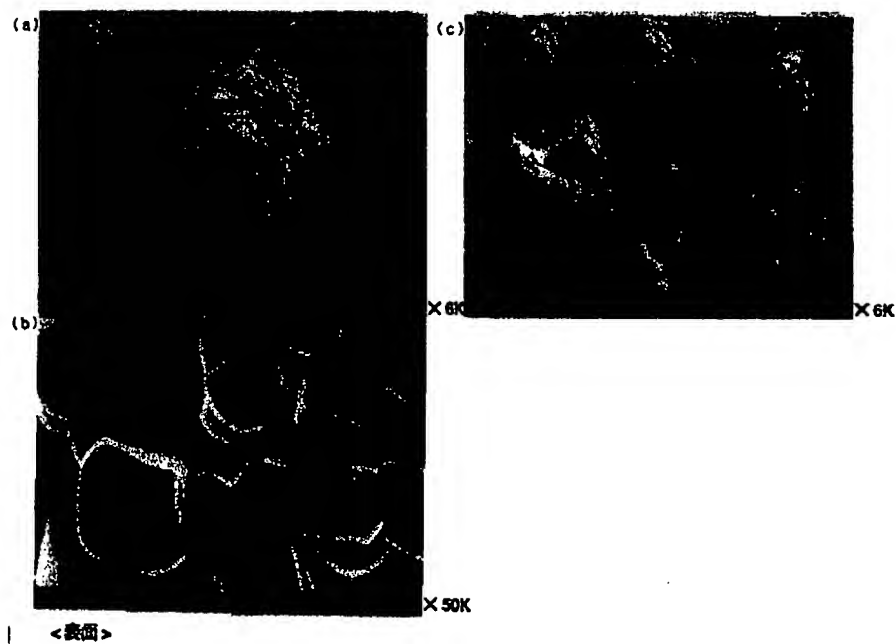
【図9】

[Figure 9]



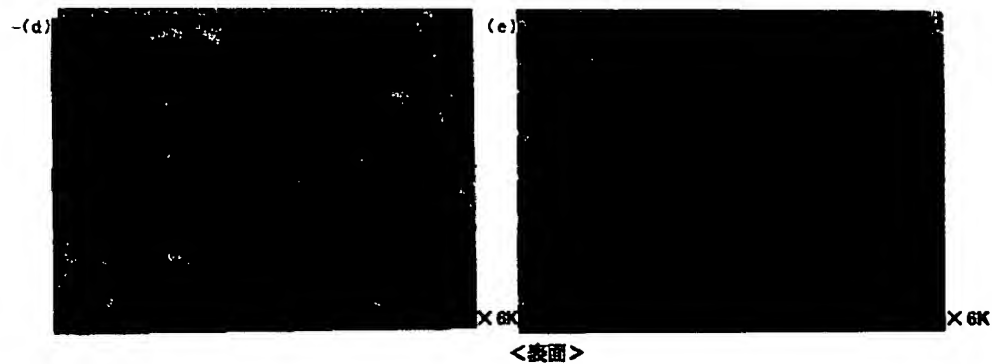
【図7】

[Figure 7]



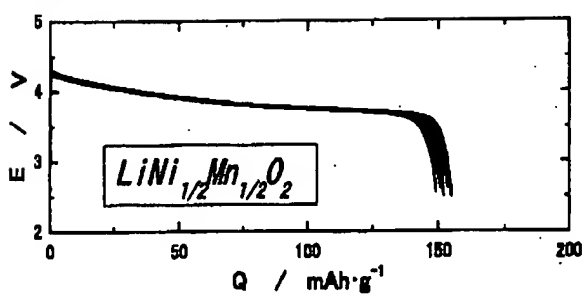
【図8】

[Figure 8]



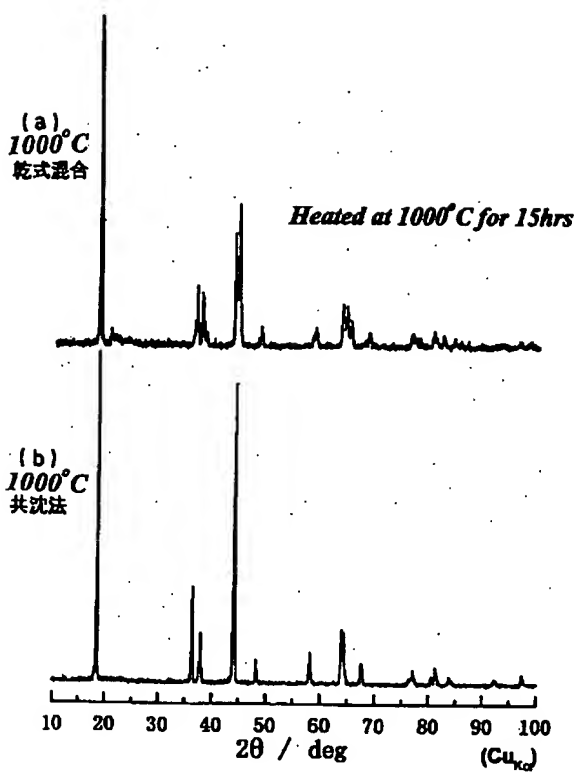
【図 17】

[Figure 17]



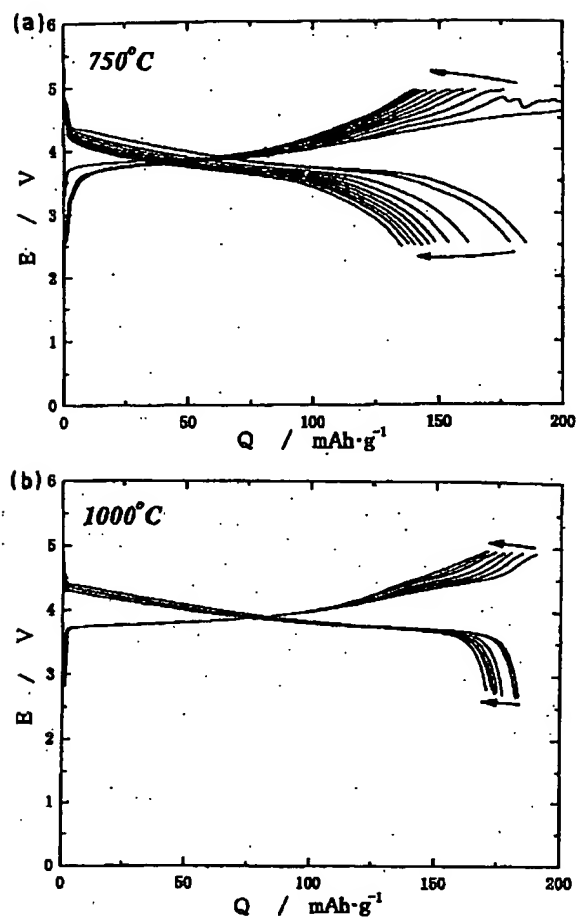
【図 10】

[Figure 10]



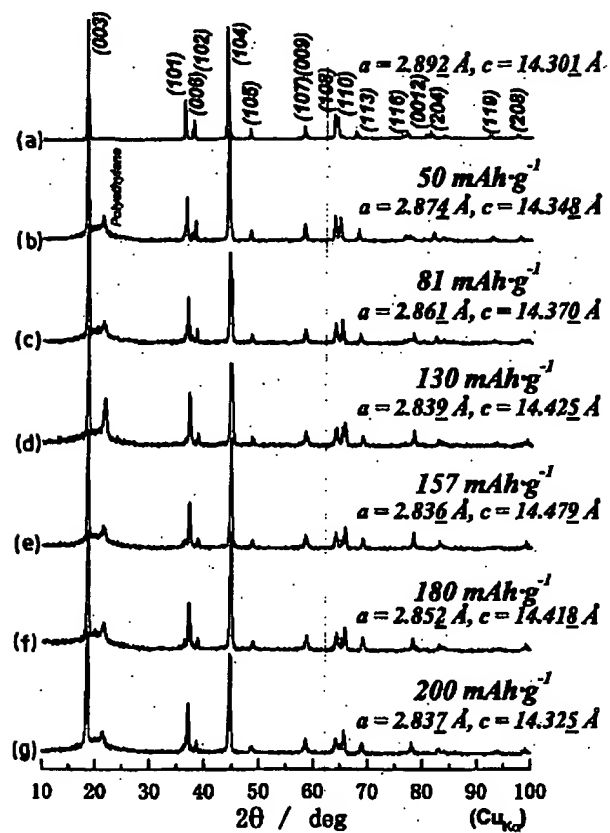
【図11】

[Figure 11]



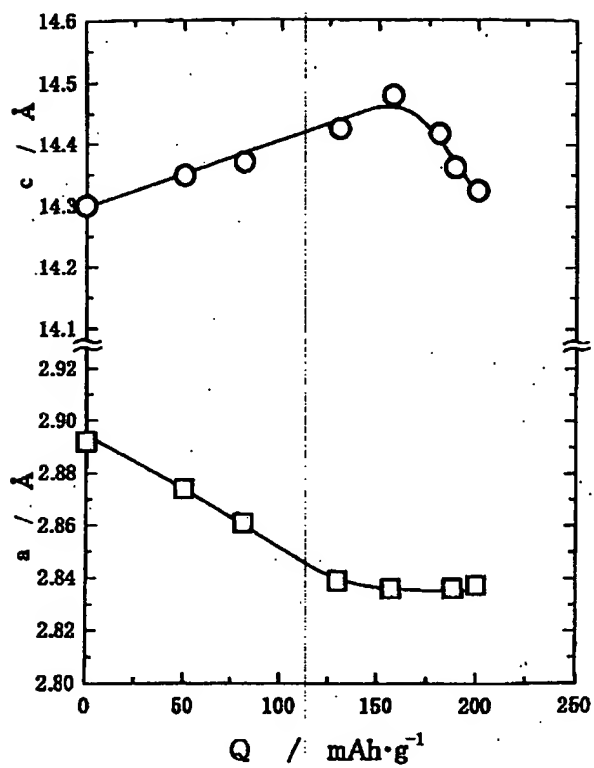
【図12】

[Figure 12]



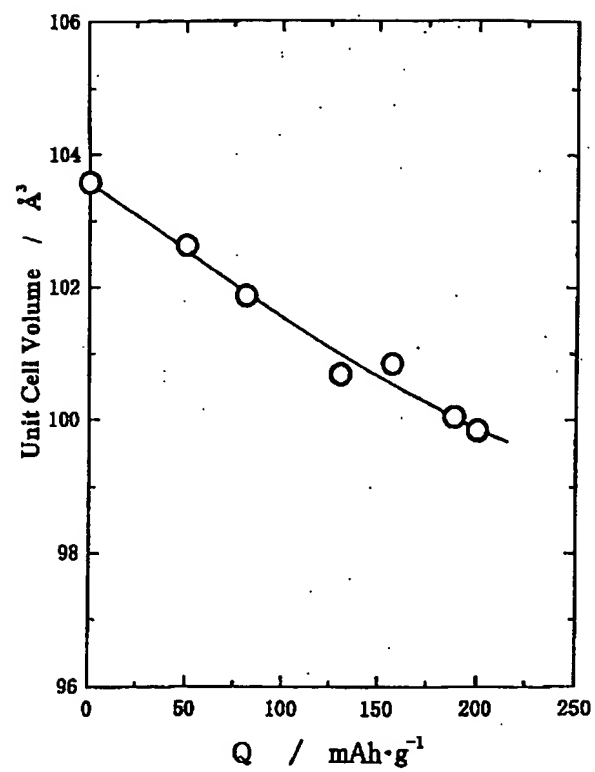
【図13】

[Figure 13]



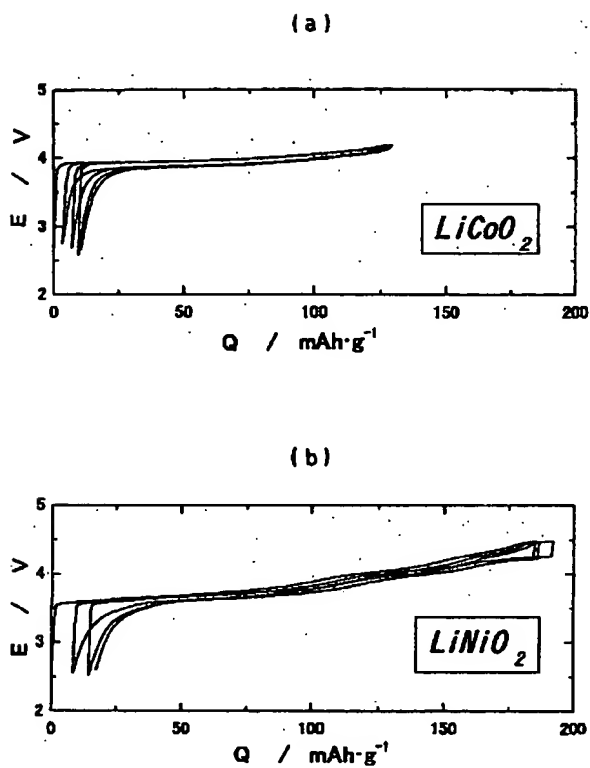
【図14】

[Figure 14]



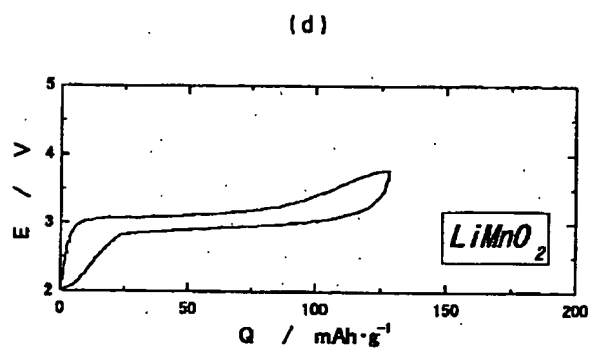
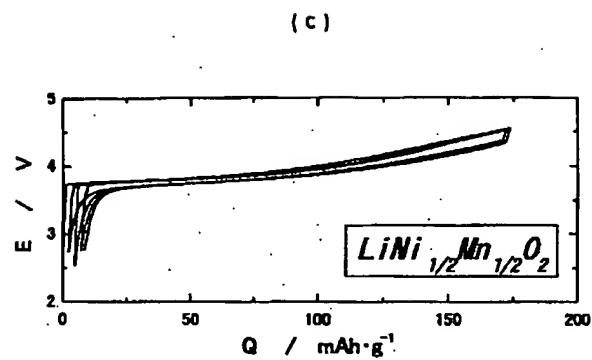
【図15】

[Figure 15]



【図16】

[Figure 16]



【図18】

[Figure 18]

